

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian AVINENS

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES SULFATES ACIDES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1964 devant la Commission d'examen.

MM. A. POTIER *Président.*

C. CHALIN } *Examineurs.*
G. TOURNÉ }

P. SILBER *Invité.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie} IMPRIMEUR-ÉDITEUR

55, quai des Grands-Augustins

1964

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian AVINENS

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES SULFATES ACIDES ALCAINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1964 devant la Commission d'examen.

MM. A. POTIER *Président.*
C. CHALIN } *Examineurs.*
G. TOURNÉ }
P. SILBER *Invité.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie} IMPRIMEUR-ÉDITEUR

55, quai des Grands-Augustins

1964



LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES.

ASSESEURS : R. JOUTY,

I. ASSENMACHER.

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS.

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES,

M. CASTERAS,

E. CARRIÈRE,

E. TURRIÈRE,

J. SOULA,

G. DENIZOT,

J. GRANIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. MOUSSERON.....	Chimie.	B. CHARLES	Mathématiques pures.
L. EMBERGER	Botanique.	J. MOTTE	Botanique.
Ch. BOUHET	Physique.	R. JOUTY	Physique.
P. MATHIAS.....	Zoologie et Biologie générale.	R. LEGENDRE	Zoologie.
J. P. ROIG	Physique.	C. CHALIN	Physique.
P. CHATELAIN.....	Minéralogie et Cristallographie.	I. ASSENMACHER	Physiologie animale.
M ^{lle} O. TUZET.....	Zoologie et Biologie générale.	B. PISTOULET.....	Physique.
M ^{lle} G. CAUQUIL.....	Chimie.	Ch. ROUMIEU.....	Analyse supérieure.
G. COUCHET	Mécanique supérieure.	A. POTIER	Chimie minérale.
J. SALVINIEN.....	Chimie Physique.	R. LAFONT	Physique.
M ^{lle} A. M. VERGNOUX.....	Physique.	R. JACQUIER	Chimie.
M. BOUX	Mathématiques.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie.
J. AVIAS	Géologie.	M ^{me} J. CHARLES.....	Mathématiques.
P. VIELES.....	Chimie.	P. CAILLON.....	Physique.
J. RABINOVITCH	Physique (C. S. U.).	J. ROUAUD.....	Chimie.
E. KAHANE	Chimie biologique.	Ch. SAUVAGE.....	Botanique.
J. J. MOREAU.....	Mécanique rationnelle.		

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M ^{me} M. DE POUQUES.....	Botanique (C. S. U.).	H. ANDRILLAT	Astronomie.
P. MURAOUR	Géophysique appliquée.	P. DEMANGEON.....	Géologie.
M ^{me} M. LAFON	Mathématiques.	A. BONNET	Botanique.
M. MATTAUER.....	Géologie.	A. SAVELLI	Physique.
G. TOURNÉ.....	Chimie.	H. CHRISTOL	Chimie.
L. EUZET	Zoologie (C. S. U.).	J. P. LAFON	Mathématiques.
J. REMY	Géologie.	C. DELOUPY	Physique.
M ^{me} G. VERNET.....	Biologie animale.	L. GRAMBAST	Botanique.

MAITRES DE CONFÉRENCES

M ^{me} Ch. DUBOUL-RAZAVET.	Géologie (C. S. U.).	A. MARTINEAU.....	Mathématiques.
E. GROUBERT	Physique.	R. MARTY.....	Physiologie animale.
M ^{me} H. GUASTALLA.....	Biologie physicochimique.	M. MAURIN	Chimie.
A. STEINER.....	Psychophysiologie.	M. BOURDU	Physiologie végétale.
G. LAMATY.....	Chimie.	J. J. SOULIER.....	Chimie (C. S. U.).
R. GAUFRES	Chimie.	J. PARIS.....	Biologie animale (C. S. U.).
F. PROUST	Géologie.	DELORME.....	Physique (C. S. U.).
A. BASSOMPIÈRE.....	Physique.		

CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT

LEFRANC	Mathématiques.	M ^{lle} A. BAILLETTE	Mathématiques (C. S. U.).
A. STURER.....	Mathématiques.	P. MOLINO.....	Mathématiques (C. S. U.).

SECRÉTAIRE PRINCIPAL : B. SIAU.

A MON MAITRE

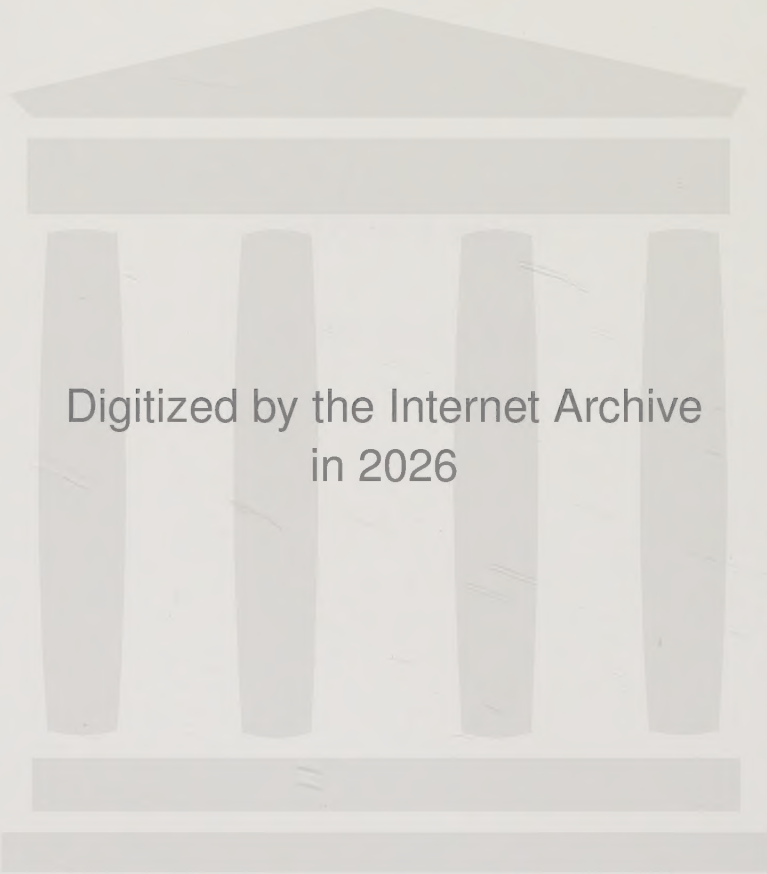
MONSIEUR PIERRE SILBER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage de respectueuse gratitude

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548305_0017

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur P. Silber.

Je voudrais exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse gratitude. Par la qualité de son enseignement il a contribué à mon orientation vers la Chimie minérale. A l'issue de mes études de licence, il m'a fait le grand honneur de m'accepter parmi les chercheurs de son laboratoire. Au cours de ce travail sa sollicitude et ses encouragements ont été pour moi un précieux réconfort.

Que tous mes camarades du Laboratoire soient assurés du prix que j'attache à leur amitié.

Je remercie très vivement M. le Professeur Potier, M. le Professeur Chalin, M. le Professeur Tourné d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Contribution à la chimie des sulfates acides alcalins

**Action du gaz chlorhydrique sur les sulfates neutres
de sodium, de potassium et de césium.**

**Réactions dans l'état solide
entre le sulfate monoacide de sodium,
ou de potassium,
et le chlorure correspondant ⁽¹⁾**

par

Christian AVINENS,

Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier,
Laboratoire de Chimie minérale, Professeur P. Silber.

INTRODUCTION.

A côté des sels usuels NaHSO_4 ou KHSO_4 , la bibliographie signale de nombreux autres sulfates acides alcalins ([1] à [4]). Dans l'ensemble, leurs propriétés restent mal connues. L'existence même d'un certain nombre d'entre eux demande à être vérifiée ou confirmée. Car, le plus souvent, ils n'ont été révélés que par la méthode de Schreinemakers dans des systèmes ternaires de solubilité. Or, cette méthode est d'application d'autant plus délicate ici que les domaines de cristallisation sont petits en général, et que la solubilité de la plupart de ces sels est incongruente. Une étude systématique de ces combinaisons nous a semblé s'imposer. Le but de ce travail est d'y apporter une contribution, mettant en œuvre des méthodes inhabituelles dans ce domaine.

(¹) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Montpellier pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences physiques.

La réaction entre le gaz chlorhydrique et les sulfates neutres alcalins, observée fortuitement dans notre laboratoire, en constitue le point de départ.

En fait, Colson [5] avait déjà observé cette réaction avec le sulfate de sodium en 1896, sans avoir convaincu, semble-t-il, puisqu'il s'exprime en ces termes dans une Note de l'époque : « Contrairement à l'opinion de quelques savants autorisés, le sulfate sodique est attaqué à froid par HCl sec ». Plus tard, Ephraïm [7] estime que les sulfates de métaux dont les chlorures sont décomposés par l'acide sulfurique, donc les sulfates alcalins, ne réagissent pas avec le gaz chlorhydrique, alors que Moser et Merian [6] observent, de leur côté, que ce gaz transforme partiellement les sulfates en chlorures, entre 350 et 450°C pour le sel de sodium, vers 360°C pour le sel de potassium. Plus récemment, Benson et Richardson [8] signalent qu'un mélange de sulfate anhydre Na_2SO_4 et d'hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ fixe rapidement du gaz chlorhydrique à 25°C; mais la réaction est infiniment plus lente avec le sulfate anhydre seul. Ces auteurs émettent des hypothèses sur le rôle de l'eau sans préciser davantage la réaction.

Nous avons donc commencé par rechercher les conditions dans lesquelles les sulfates neutres de sodium, de potassium et de césium fixent du gaz chlorhydrique. Puis nous avons tenté de reconnaître par radiocristallographie les phases solides qui participent aux réactions.

Les renseignements ainsi recueillis nous ont amené à effectuer une étude tensiométrique des systèmes $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{, solide} - \text{HCl}_{\text{gaz}}$ et $\text{K}_2\text{SO}_4\text{, solide} - \text{HCl}_{\text{gaz}}$.

1. — GÉNÉRALITÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

1. Matières premières.

GAZ CHLORHYDRIQUE.

Nous le préparons suivant une méthode décrite par Sweeney [9] et dont le principe est le suivant : une solution aqueuse chlorhydrique à 36 % est amenée par un tube capillaire au sein d'une solution sulfurique à 98 %. Le générateur s'apparente au type Kipp et fournit un débit gazeux régulier et facilement réglable. A la sortie du générateur, le gaz traverse deux colonnes Vigreux garnies d'un desséchant approprié. Il est emmagasiné sur desséchant dans des dessiccateurs à vide dont le bouchon rodé est remplacé par un dispositif qui facilite la purge par le vide, le remplissage, la connexion aux vases de réaction.

SELS MIS EN ŒUVRE.

Ce sont les suivants : Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Cs_2SO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , NaCl et KCl . Ils sont utilisés anhydres et secs. La granulométrie étant

importante en système hétérogène, ils sont broyés et passés au tamis de 40μ .

Le sulfate neutre de sodium s'obtient à l'étuve à 100°C à partir de l'hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Les traces d'eau refluxées, notamment pendant le tamisage, sont évacuées à 100°C sous vide entretenu dans l'enceinte même où le sel réagira avec le gaz chlorhydrique. Par mesure de précaution, les sulfates neutres de potassium et de césium subissent un traitement identique.

Les deux chlorures sont aussi chauffés sous vide avant la confection des mélanges qui les renferment.

La préparation du sulfate monoacide de sodium à partir de l'hydrate $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est laborieuse. Nous maintenons l'échantillon sous pression réduite, à la température du laboratoire, en présence d'anhydride phosphorique, jusqu'à poids constant. Nous opérons de même avec le sulfate monoacide de potassium qui est hygroscopique lui aussi. Toutes les manipulations qui intéressent ces deux sels — broyage, tamisage, préparation d'échantillons ou de mélanges — s'opèrent en boîte sèche.

2. Réalisation de mélanges homogénéisés de solides.

Nous avons employé à cet effet un procédé décrit par Carl [10]. Il consiste à tamiser séparément les deux composants de façon à ce que les grains les plus gros de chacun d'eux n'aient pas plus de 40μ de diamètre. Le mélange est réalisé ensuite en tamisant les deux sels ensemble plusieurs fois de suite avec un tamis de 80μ . L'opération est longue. Mais elle donne de bons résultats même avec des sels hygroscopiques ainsi qu'en témoigne la vérification suivante, faite sur un mélange de sulfate monoacide et de chlorure de potassium :

— poids de KHSO_4 sec broyé ($< 40\mu$) : 1,5885 g;

— poids de KCl sec broyé ($< 40\mu$) : 0,8707 g;

Après tamisage simultané, on a dosé le chlorure sur une prise de 590,6 mg de mélange qui théoriquement, doit en contenir 209,9 mg. Le dosage donne 207 ± 2 mg de chlorure.

DOSAGES.

Ils sont simples puisque les différents échantillons ne renferment qu'un seul élément alcalin et que le sulfate neutre constitue dans chaque cas le résidu de la calcination des différents sulfates acides.

L'« acidité » des sulfates est déterminée par volumétrie après mise en solution (NaOH , $\text{N}/10$ ou $\text{N}/50$).

Avec les mélanges de chlorure et de sulfate, on détermine sur des parties aliquotes l'acidité et la teneur en chlorure après mise en solution (gravimétrie du chlorure d'argent). D'autre part, on transforme la totalité

de l'élément métallique d'une prise solide en sulfate neutre par action d'acide sulfurique concentré, évaporation à sec, puis calcination à 800°C.

3. Thermogravimétrie.

Nous utilisons une thermobalance type Chevenard à enregistrement graphique munie de sa cloche permettant d'opérer en atmosphère sèche. Le gaz de balayage, de débit constant (100 cm³/mn) traverse un barboteur à verre fritté garni d'acide sulfurique à 98 %, puis une colonne Vigreux chargée d'anhydride phosphorique. Au voisinage du creuset, l'écoulement gazeux doit se faire sans poussées ni tourbillons. Avec notre montage, cloche de 4 cm de diamètre intérieur et creuset de 2 cm de diamètre, les perturbations commencent lorsque le débit gazeux dépasse 200 cm³/mn.

La plupart des produits étudiés, sels simples ou mélanges sont hygroscopiques. Les échantillons sont pesés à l'abri de l'air dans un creuset taré, puis mis en place aussi vite que possible sur la thermobalance grossièrement étalonnée. Le véritable étalonnage n'est effectué qu'à la fin des essais, la température et le débit du gaz de balayage étant maintenus constants.

La sensibilité choisie et le poids de l'échantillon mis en œuvre dépendent de la réaction étudiée. Lorsque nos résultats sont exprimés à l'aide du rapport molaire $\text{HCl}/\text{M}_2\text{SO}_4$, une erreur de 1 mm sur l'abscisse du graphique modifie la valeur de ce rapport de 0,006.

L'expérience a montré qu'avec nos produits, des courbes de thermopésée intéressantes s'obtiennent avec des vitesses de chauffe inférieures ou égales à 10°C/h. Dans quelques cas nous avons dû descendre jusqu'à 1,6°C/h, ou bien effectuer des essais isothermes. L'exemple de la thermogravimétrie du sulfate acide de sodium du chapitre VI illustre bien l'influence de la vitesse de chauffe et de la masse d'échantillon mise en œuvre.

4. Radiocristallographie.

Les diagrammes Debye-Scherrer sont relevés à l'aide d'un diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre. Avec une vitesse d'exploration de 3 mn par degré, la position des pics de diffraction est connue à 0,05 degré près. Les différentes précautions à prendre, ainsi que la technique utilisée dans notre laboratoire avec des substances sensibles à l'humidité, ont déjà été décrites ailleurs [11]. Dans chaque diagramme, nous rapportons les intensités relatives à la raie la plus intense à laquelle nous attribuons l'intensité 100, même s'il s'agit du diagramme d'un mélange. Les angles de Bragg sont comptés en degrés et fractions décimales.

Remarque sur les formules des sels acides alcalins. — Les formules que nous utilisons n'ont d'autre prétention que d'indiquer les proportions relatives des différents ions telles qu'elles ressortent de l'analyse chimique. A titre d'exemple, nous préférons écrire respectivement $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ou $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$, plutôt que Na_2SO_4 , NaHSO_4 ou K_2SO_4 , $3\text{H}\text{KSO}_4$, car l'ancienne notation dualistique, qui ne devrait plus avoir cours, suggère l'existence de molécules dont on sait qu'elles n'existent pas dans les composés en question, et implique, du moins en apparence une différenciation de certains ions qui paraîtra sans doute arbitraire lorsque la structure de ces sels sera connue.

II. — ÉTUDE PONDÉRALE DE LA FIXATION DU GAZ CHLORHYDRIQUE PAR LES SULFATES NEUTRES DE SODIUM, DE POTASSIUM ET DE CÉSIIUM.

1. Mode opératoire.

La réaction s'opère dans un ballon à fond plat de 100 cm^3 muni d'un bouchon rodé spécial qui permet de le raccorder au vide ou à la réserve de gaz chlorhydrique. Ce bouchon comprend aussi un robinet afin de pouvoir isoler le contenu de l'atmosphère. Le ballon renferme un barreau aimanté enrobé de verre dont le diamètre est un peu inférieur à celui de son fond. A l'aide d'un agitateur magnétique, il est possible de brasser énergiquement la poudre pendant la réaction.

Le ballon muni de son bouchon et contenant le barreau est pesé, vide d'air. Puis, on y introduit jusqu'à 5 g de sulfate neutre. On chauffe à 100°C sous vide entretenu pendant 1 h. Une nouvelle pesée donne le poids de sulfate utilisé.

Le ballon est adapté à une réserve de gaz. A intervalles connus, il est détaché, puis pesé après avoir fait le vide. L'augmentation de poids correspond à la quantité de gaz chlorhydrique fixée par le poids connu de sulfate neutre. En effet, l'expérience a montré que la totalité des anions sulfate et des cations alcalins mis en œuvre comme sulfate neutre se retrouvent dans le mélange solide à la fin de la réaction.

2. Résultats.

Nous exprimons la composition globale des produits de réaction qui sont solides en moles de gaz chlorhydriques fixées par une mole de sulfate neutre mis en œuvre. L'emploi du rapport molaire $m = \text{HCl}/\text{M}_2\text{SO}_4$ s'est révélé commode tout au long de notre travail. La figure 1 représente la variation de ce rapport m en fonction de la durée des essais en jours.

A. SULFATE DE SODIUM.

La courbe A de la figure 1 traduit l'allure générale de la fixation de gaz chlorhydrique par le sulfate neutre de sodium.

La réaction est relativement lente. Elle s'arrête toujours lorsque la composition de la masse solide correspond à la formule $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$, soit pour le rapport molaire $m = 1$. Dans les cas les plus favorables, cette limite est atteinte après une dizaine de jours lorsqu'on opère à 30°C avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium. Dans quelques essais, cette limite n'a été atteinte qu'après un mois. Dans l'ensemble, des masses réactionnelles de rapport m de l'ordre de 0,90 à 0,95 s'obtiennent dans des délais acceptables.

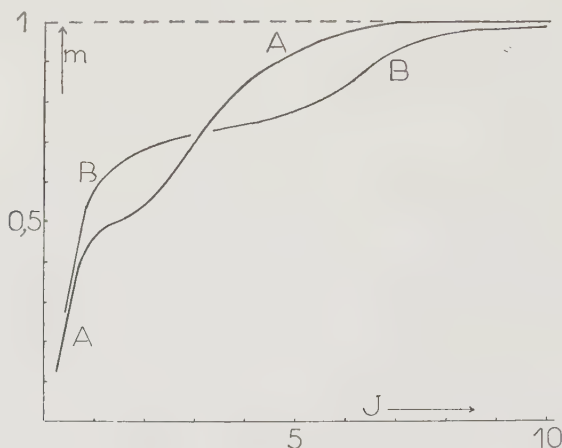


Fig. 1. — Variation du rapport molaire m en fonction de la durée en jours.

Dans tous nos essais, la prise de poids du sulfate neutre, tout d'abord assez rapide, a toujours accusé un ralentissement très net au voisinage de la composition $\text{Na}_2\text{SO}_4, 0,5 \text{HCl}$. Dès que le taux de gaz chlorhydrique fixé devient supérieur à 0,5 mole pour une de sulfate neutre, la réaction s'accélère à nouveau. On constate alors une augmentation sensible du volume apparent de la masse solide, très important surtout en fin de réaction lorsque m devient proche de 1, et une tendance de la poudre à s'agglomérer. En l'absence d'agitation, une croûte compacte se forme à la surface du produit. Simultanément, la réaction se ralentit, puis s'arrête. Elle reprend après pulvérisation de l'échantillon, mais n'atteint alors la limite $m = 1$ qu'avec une lenteur extrême.

B. SULFATE DE POTASSIUM.

Comme le sulfate neutre de sodium, le sulfate neutre de potassium fixe du gaz chlorhydrique, avec une limite correspondant au rapport

molaire $m = 1$ finalement atteinte dans des délais comparables (courbe B de la figure 1).

Ici encore, on observe un ralentissement temporaire de la réaction. Mais alors qu'avec le sel de sodium ce ralentissement, toujours net, se produit lorsque les échantillons possèdent sensiblement la composition globale Na_2SO_4 , 0,5 HCl, il est parfois moins accusé avec le sel de potassium, et surtout, il se manifeste pour un ensemble de compositions de la masse réactionnelle qui peut s'étendre de K_2SO_4 , 0,6 HCl, à K_2SO_4 , 0,8 HCl. Pour $m = 0,8$, la réaction s'accélère à nouveau si la poudre est bien brassée.

C. SULFATE DE CÉSIUM.

La courbe de variation du rapport molaire $\text{HCl}/\text{Cs}_2\text{SO}_4$ en fonction du temps tend vers la limite 1 sans indiquer de ralentissement de la réaction pour une composition particulière ou pour un ensemble de compositions de la masse réactionnelle. Des irrégularités se manifestent, mais elles sont d'amplitude modérée et de coordonnées variables d'un essai à l'autre.

3. Facteurs de la réaction hétérogène gaz chlorhydrique-sulfate neutre alcalin.

On connaît l'importance de l'état de division d'un solide, de la surface qu'il offre à un réactif gazeux, du renouvellement de cette surface en cours de réaction. Granulométrie et agitation jouent un rôle important dans les réactions à l'étude.

En opérant à la même température avec des échantillons d'un sulfate donné broyés et tamisés de la même manière, et dont nous plaçons des poids sensiblement égaux dans des récipients de même forme et de même volume sous une tension donnée de gaz chlorhydrique de même origine, nous avons relevé des vitesses de fixation de gaz chlorhydrique qui, bien que comparables en début d'expérience, peuvent varier du simple au double ultérieurement, davantage si le brassage de la poudre n'est pas suffisamment énergique. C'est ainsi que les courbes de la figure 1 ne schématisent qu'un déroulement moyen de la réaction pour chacun des sulfates considérés. Nous avons d'ailleurs déjà signalé plus haut qu'en l'absence d'agitation la réaction s'arrête.

D'autre part, l'agitation de la poudre ne peut être considérée comme homogène, ni dans le temps, ni d'un essai à l'autre.

Dans ces conditions, nous ne pouvons formuler qu'une appréciation qualitative sur l'influence des différents facteurs de vitesse.

A. TEMPÉRATURE.

Le gaz chlorhydrique réagit avec les sulfates alcalins dans un intervalle de température assez étroit.

Ainsi, le sulfate de sodium réagit le mieux vers 30°C. La vitesse de la réaction diminue avec la température; elle est pratiquement nulle à 0°C. Mais elle devient très faible aussi au-dessus de 40°C.

Il en est de même avec le sulfate de potassium; toutefois, une élévation de température jusqu'à 80°C augmente la vitesse lorsque le rapport $\text{HCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ est voisin de 0,75.

B. PRESSION DE GAZ CHLORHYDRIQUE.

Quelques essais effectués sous une pression de l'ordre de 100 cm de mercure ont montré qu'en moyenne les réactions sont plus rapides que sous une pression de 70 cm de mercure. Une élévation de pression favorise certainement les réactions, mais de façon modérée seulement, du moins dans la zone accessible avec un appareillage courant.

C. NATURE DU CATION ALCALIN.

Pendant les premiers stades de la réaction, la vitesse de fixation du gaz chlorhydrique croît légèrement avec le rayon du cation alcalin. Mais les trois sulfates se distinguent surtout par la nature des produits formés.

D. TAUX D'HUMIDITÉ RÉSIDUELLE DU GAZ CHLORHYDRIQUE.

Toutes conditions expérimentales étant identiques par ailleurs, nous avons soumis du sulfate neutre de sodium, ou de potassium, à l'action de gaz chlorhydrique séché avec des agents différents. Dans chaque cas, le gaz était conservé pendant une dizaine de jours sur le desséchant employé pour que sa teneur en humidité résiduelle puisse être considérée comme fixe au début des expériences.

Dans une première série d'essais, le gaz était conservé sur du chlorure de calcium anhydre après passage, à la sortie du générateur, sur du chlorure de calcium en grains disposé dans des colonnes Vigreux. Dans une seconde série, le chlorure de calcium était remplacé par de l'anhydride phosphorique.

L'expérience a montré qu'en moyenne, la réaction était au moins dix fois plus lente en présence d'anhydride phosphorique qu'en présence de chlorure de calcium. Ainsi, avec le sulfate de sodium comme avec celui de potassium, nous avons dû prolonger les essais effectués en présence d'anhydride phosphorique au-delà de dix mois avant d'atteindre la limite M_2SO_4 , HCl . Cette différence de vitesse suivant qu'on opère sur chlorure de calcium ou sur anhydride phosphorique, est supérieure de

beaucoup aux fluctuations dans une même série d'essais, sur chlorure de calcium par exemple, et attribuables elles au caractère hétérogène de la réaction ainsi qu'il a été précisé plus haut.

En vase clos et à 20°C, on admet que le chlorure de calcium laisse subsister une humidité résiduelle de l'ordre de $2 \cdot 10^{-1}$ mg/l, contre $2 \cdot 10^{-3}$ pour l'anhydride phosphorique [12]. Pour faible que paraisse le taux d'humidité résiduelle en valeur absolue dans les deux cas, une enceinte séchée au chlorure de calcium est tout de même relativement beaucoup moins « sèche » que si l'on utilise de l'anhydride phosphorique.

Ainsi que Benson et Richardson [8] en avaient émis l'hypothèse, des traces de vapeur d'eau semblent donc bien jouer un rôle important dans la réaction à l'étude. On sait d'ailleurs que le milieu ambiant influe sur la réactivité des solides. Hedvall a sans doute été parmi les premiers à insister sur ce fait [13]; dans notre cas, où les solides possèdent un caractère ionique dominant, il n'est pas étonnant que des molécules aussi polaires que celles de l'eau favorisent leur réaction avec le gaz chlorhydrique.

4. Conclusions.

Les trois sulfates neutres de sodium, de potassium et de césium réagissent lentement avec le gaz chlorhydrique en donnant une masse solide de composition globale correspondant à la formule M_2SO_4, HCl . La réaction se produit dans un intervalle de température assez réduit, autour de 30°C.

En plus des différents facteurs de vitesse usuels dans le cas de réactions du type solide-gaz, le taux d'humidité résiduelle du gaz chlorhydrique semble jouer un rôle important, la vitesse de la réaction étant, en moyenne, dix fois plus grande avec du gaz séché sur chlorure de calcium qu'avec du gaz séché sur anhydride phosphorique.

Le terme de la réaction apparaît identique pour les trois sulfates étudiés. Mais l'allure générale du phénomène distingue les trois systèmes. Avec le sulfate de sodium, la réaction se ralentit toujours lorsque la composition globale de la masse réactionnelle correspond à la formule $Na_2SO_4, 0,5 HCl$. Un ralentissement s'observe aussi avec le sulfate de potassium, mais il n'est pas toujours net et il s'étend sur un ensemble de compositions allant de $K_2SO_4, 0,6 HCl$ à $K_2SO_4, 0,8 HCl$. Dans le cas du sulfate de césium, on n'observe que des irrégularités.

III. — ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PRODUITS DE RÉACTION DU SULFATE DE SODIUM.

Le produit final de la réaction entre le sulfate neutre de sodium et le gaz chlorhydrique possède une composition globale qui correspond à la formule Na_2SO_4, HCl , rapport molaire HCl/Na_2SO_4 égal à l'unité.

Pendant la réaction, ce rapport varie de 0 à 1. Nous avons enregistré au diffractomètre à compteur les diagrammes Debye-Scherrer d'une série de produits de réaction dont le rapport molaire m va de 0 à 1.

L'attribution des pics des diffractogrammes est délicate, car les produits examinés sont des mélanges dans lesquels figurent une ou plusieurs phases de symétrie cristalline assez basse. Les diagrammes sont très fournis. De plus, pour certains échantillons, on observe, à côté de quelques pics de diffraction bien formés, une majorité de pics élargis à la base et de sommet écrêté, ce qui ne simplifie pas le repérage et l'attribution des angles de Bragg correspondants. Nous avons procédé comme suit : Si après un premier examen une partie des raies d'un échantillon semblait pouvoir appartenir à un solide défini de spectre Debye-Scherrer connu, nous avons ajouté de ce solide à une prise de l'échantillon en question, et nous avons enregistré un nouveau diagramme. Par comparaison des deux diagrammes ainsi obtenus : position des pics et variation de leurs intensités relatives, on reconnaît si le solide rajouté se trouvait déjà dans l'échantillon initial ou non. Dans l'affirmative, on recommence l'opération en rajoutant à une autre prise du même échantillon un autre solide dont la formation peut être envisagée au cours de la réaction à l'étude. De proche en proche et par élimination successive, on arrive ainsi à identifier les phases cristallines du mélange réactionnel. De la sorte nous avons réussi à attribuer la totalité des pics enregistrés au cours de ce travail, sauf dans quelques cas particuliers qui seront précisés.

Signalons que le dépouillement des diffractogrammes a été facilité par la présence de chlorure de sodium bien cristallisé dans tous les échantillons de rapport molaire m supérieur à 0,2. La raie la plus intense du chlorure est alors systématiquement la plus intense des diagrammes des mélanges réactionnels. Elle nous a servi de base pour chiffrer les intensités relatives.

Quelques spectres significatifs sont détaillés dans les tableaux I à III. Pour chaque valeur du rapport molaire m , nous y mentionnons les angles de Bragg θ et les intensités relatives I_r des raies observées, et nous indiquons à quelle phase cristalline les différentes raies peuvent être attribuées.

Pour plus de clarté dans la discussion des résultats, nous avons schématisé les diagrammes Debye-Scherrer — angles de Bragg θ et intensités relatives I_r — de quelques échantillons de composition globale définie en distinguant deux séries de mélanges réactionnels : ceux qui admettent un rapport molaire m compris entre 0 et 0,5 d'une part, et ceux qui admettent un rapport molaire m compris entre 0,5 et 1 d'autre part.

1. Mélanges réactionnels de composition globale telle que $0 \leq m \leq 0,5$ (fig. 2).

Le sulfate neutre de sodium utilisé est la variété orthorhombique V stable à 20°C et provenant de la déshydratation en dessous de 100°C de l'hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Son diagramme Debye-Scherrer est bien connu.

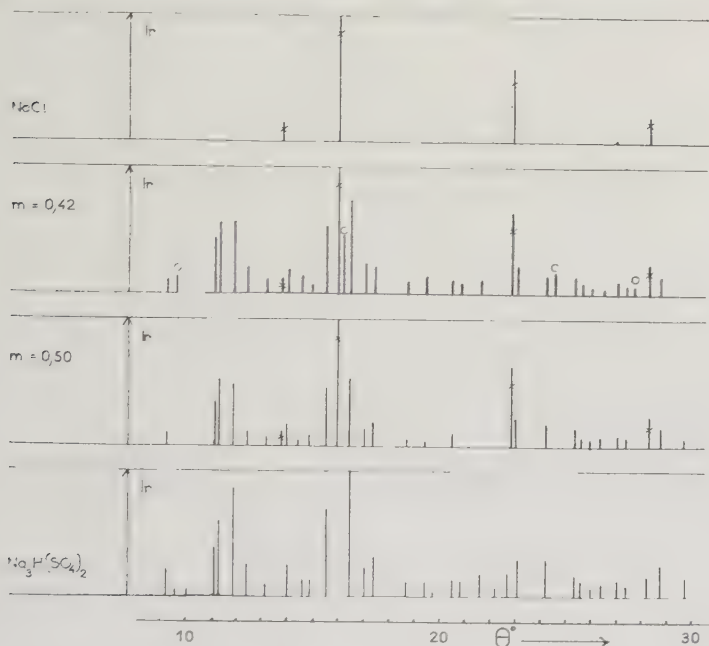


Fig. 2. — Diagrammes Debye-Scherrer de mélanges tels que $0 < m \leq 0,5$.

— raies du chlorure de sodium;
○ raies du sulfate neutre de sodium.

Lorsque m croît de 0 à 0,5, l'examen des diffractogrammes permet les constatations qui suivent :

1° Le système de raies du sulfate neutre s'affaiblit. Pour $m = 0,5$, le diagramme ne renferme plus aucune raie de ce sulfate. Mais ce dernier est encore présent dans l'échantillon de rapport molaire $m = 0,42$ (fig. 2 : raies de Na_2SO_4 marquées d'un cercle).

2° Le système de raies du chlorure de sodium se manifeste très vite et gagne en intensité.

3° Les produits de réaction de composition globale $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{HCl}$, ou $m = 0,5$, possèdent un diagramme de poudre dont toutes les raies peuvent être attribuées, soit au chlorure, soit à un sulfate acide de

formule $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ fait l'objet d'une étude particulière qui précise entre autres son diagramme Debye-Scherrer (chap. VI).

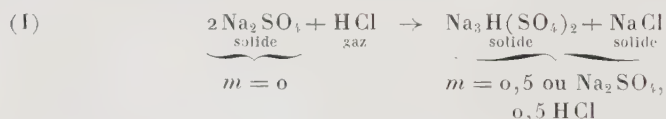
Les produits de réaction apparaissent donc comme étant biphasés quand $m = 0,5$.

4° Le système de raies du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ se reconnaît dans le diagramme du produit de rapport $m = 0,42$, à côté de celui du chlorure et de celui du sulfate neutre.

Pour des valeurs de m plus petites, les mélanges réactionnels renferment aussi de ce sulfate acide, mais apparemment en proportion moindre. En effet, quelques pics de diffraction peu intenses et souvent mal formés lui sont attribuables dans les diagrammes de poudre correspondants. Par conséquent, pour $0 < m < 0,5$, les produits de réaction apparaissent triphasés, et, lorsque m croît, la proportion de sulfate acide y augmente.

En définitive, le gaz chlorhydrique réagit avec le sulfate neutre de sodium en donnant du chlorure de sodium et du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, puisque quand le rapport m du mélange réactionnel croît, la proportion de chlorure et de sulfate acide augmente au détriment de celle du sulfate neutre. Lorsque ce rapport a atteint la valeur $0,5$, deux phases solides cristallines subsistent NaCl et $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

La confrontation des résultats d'ordre essentiellement qualitatif de notre étude radiocristallographique avec ceux de l'étude pondérale du chapitre précédent permet de conclure à la réaction suivante :



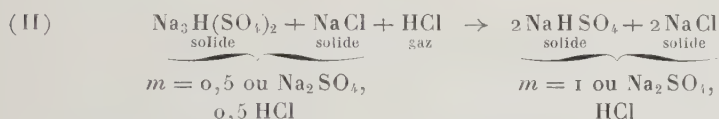
En effet, on met en œuvre le sulfate neutre $m = 0$. Lorsque la composition globale de la masse réactionnelle solide correspond à la formule $\text{Na}_2\text{SO}_4, 0,5\text{HCl}$, ou $m = 0,5$, on note systématiquement un ralentissement très net de la réaction. Alors, les rayons X révèlent la présence de deux phases seulement qui sont celles du second membre de la relation (I). Pour $m = 0,5$, la réaction (I) est donc totale dans les conditions expérimentales utilisées. Pour $m < 0,5$, les masses réactionnelles apparaissent triphasées aux rayons X, les trois phases identifiées étant celles de la relation (I).

2. Mélanges réactionnels de composition globale telle que $0,5 \leq m \leq 1$.

L'échantillon de départ, de rapport molaire $m = 0,5$, est le produit de la réaction (I) ci-dessus : mélange équimoléculaire de chlorure de sodium et de sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Dans la figure 3, où le premier

diagramme Debye-Scherrer est celui de ce mélange ($m = 0,5$), les raies du chlorure sont marquées d'une croix.

Précisons qu'à mesure que le rapport m croît, donc que la proportion de gaz chlorhydrique fixé augmente, le système de raies du chlorure devient de plus en plus intense par rapport aux systèmes de raies respectifs des autres phases présentes dans le mélange réactionnel; par conséquent, la proportion de chlorure augmente dans le produit obtenu. A ce titre, la réaction dont le système est le siège pendant la seconde étape que nous considérons maintenant est comparable à celle de la première étape. Par analogie avec la réaction (I), et en tenant compte des résultats de l'étude pondérale du chapitre précédent, on peut envisager la réaction suivante :



Du sulfate acide NaHSO_4 doit se former alors en même temps que du chlorure de sodium. La présence de ce sulfate acide est effectivement décelable aux rayons X dans certains mélanges réactionnels, mais pas de façon systématique, ce qui nous a amené à distinguer les échantillons préparés avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium de ceux obtenus avec du gaz séché sur anhydride phosphorique.

A. PRÉPARATIONS AVEC DU GAZ CHLORHYDRIQUE SÉCHÉ SUR CHLORURE DE CALCIUM.

Lorsque le rapport m est compris entre 0,5 et 1, les diagrammes de poudre des échantillons correspondants permettent les constatations suivantes :

a. On rencontre la plupart des raies du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, plus ou moins affaiblies suivant le degré d'avancement de la réaction. Quelques-unes d'entre elles se retrouvent même dans les diagrammes de produits qui possèdent la composition limite Na_2SO_4 , HCl , ou $m = 1$.

b. On repère quelques raies, souvent peu intenses, attribuables au sulfate acide NaHSO_4 . Dans l'ensemble, les pics des diffractogrammes attribuables à NaHSO_4 sont mal formés. L'état de cristallisation de ce sulfate paraît très médiocre et variable d'une préparation à l'autre. On ne constate pas d'amélioration sensible à la suite d'un vieillissement des échantillons conservés pendant quelques semaines en vase clos, à l'abri de l'humidité atmosphérique.

c. Il apparaît parfois un petit nombre de raies qui n'appartiennent ni à $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, ni à NaHSO_4 , et que nous n'avons pas réussi à attribuer.

TABLEAU I.

Échantillon préparé avec HCl séché sur Cl₂Ca; m = 1.

$\theta(^{\circ}\text{C})$.	I_{θ} .	Raie attribuée à
11,95.....	22	NaHSO ₄
12,4.....	14	Na ₃ H(SO ₄) ₂
13.....	23	?
13,1.....	21	NaHSO ₄
13,7.....	7	NaCl
14.....	8	NaHSO ₄
14,4.....	4	?
15 (<i>d</i>).....	22	NaHSO ₄
15,85.....	100	NaCl
16,1.....	22	NaHSO ₄
16,6.....	4	Na ₃ H(SO ₄) ₂
17,85.....	9	NaHSO ₄
19,2.....	7	Na ₃ H(SO ₄) ₂
19,7.....	9	NaHSO ₄
20,25.....	11	»
20,85.....	5	»
21,5.....	7	Na ₃ H(SO ₄) ₂
21,85.....	5	NaHSO ₄
22,75.....	75	NaCl
23,3.....	7	NaHSO ₄
24,5.....	8	»
24,95.....	4	?
26,2.....	7	NaHSO ₄
26,9.....	6	NaCl
28,3.....	26	»
29,65.....	4	NaHSO ₄

La figure 3 schématise le diagramme d'un échantillon de rapport molaire $m=1$. Ce diagramme renferme toutes les raies du chlorure et un grand nombre de celles du sulfate acide NaHSO₄. La présence de ces deux phases, et le gain d'intensité de leurs systèmes de raies respectifs lorsque m tend vers 1 sont conformes à la réaction (II). Mais ce diagramme renferme aussi quelques raies, très affaiblies il est vrai, du sulfate acide Na₃H(SO₄)₂. Or, pour $m=1$, la réaction (II) est totale : la présence du sulfate acide Na₃H(SO₄)₂ ne devrait plus se remarquer sur les diffractogrammes correspondants. L'analyse radiocristallographique ne recoupe donc pas entièrement les résultats de l'étuve pondérale. Cette singularité se retrouve, encore plus accentuée, avec les échantillons préparés avec du gaz chlorhydrique séché sur anhydride phosphorique.

B. PRÉPARATIONS AVEC DU GAZ CHLORHYDRIQUE SÉCHÉ SUR ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.

La figure 3 schématise deux diffractogrammes d'échantillons de rapports molaires m égaux à 0,775 et 0,965 respectivement. Les tableaux II et III en donnent les résultats détaillés.

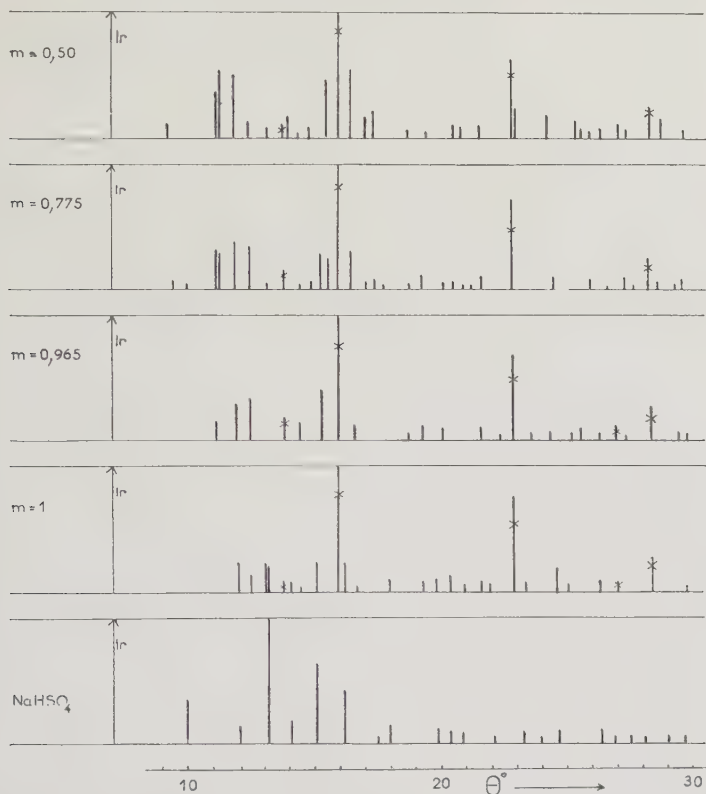


Fig. 3. — Diagrammes Debye-Scherrer de mélanges tels que $0,5 \leq m \leq 1$.

x raies du chlorure de sodium.

Lorsque m passe de 0,5 à 0,775, on constate :

a. un affaiblissement général des raies du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ par rapport à celles du chlorure de sodium, et la disparition de quelques raies de moindre intensité de ce sulfate acide; la réaction consomme donc ce dernier;

b. l'apparition de raies nouvelles qui n'appartiennent pas au sulfate acide NaHSO_4 et qui n'ont pas été attribuées;

c. l'absence totale de raies attribuables au sulfate acide NaHSO_4 .

TABLEAU II.

Échantillon préparé avec HCl séché sur anhydride phosphorique;

$m = 0,775$.

θ (°C).	I_p .	Raie attribué à
9,4.....	5	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
9,95.....	4	"
11,15.....	31	"
11,25.....	29	"
11,8.....	37	"
12,4.....	33	"
13,1.....	4	"
13,75.....	15	NaCl
14,4.....	4	?
14,85.....	6	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
15,2.....	28	?
15,5.....	26	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
15,9.....	100	NaCl
16,4.....	29	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
17.....	1	"
17,35.....	7	"
17,7.....	3	?
18,7.....	4	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
19,2.....	11	"
20,05.....	7	?
20,45.....	6	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
20,85 (<i>d</i>).....	3	"
21,15.....	3	?
21,55.....	11	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
22,75.....	71	NaCl
24,45.....	9	?
25,9 (<i>d</i>).....	8	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
26,55.....	3	"
27,25.....	9	"
27,6.....	1	?
28,2.....	23	NaCl
28,6.....	6	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
29,25.....	1	?
29,55.....	7	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Lorsque le rapport m est passé à 0,965, on note sur les diagrammes de poudre correspondants :

a. le maintien d'une dizaine de raies du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ à côté de celles du chlorure de sodium qui sont très intenses;

- b. un léger renforcement de l'intensité des raies nouvelles qui n'appartiennent à aucun des deux sulfates acides NaHSO_4 ou $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$;
 c. l'absence totale de raies du sulfate acide NaHSO_4 .

TABLEAU III.

Échantillon préparé avec HCl séché sur anhydride phosphorique;

$$m = 0,965.$$

θ (°C).	$I_{\text{r.}}$	Raie attribuée à
11,05.....	14	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
11,85.....	28	»
12,35.....	34	»
13,75.....	18	NaCl
14,35.....	13	?
15,2.....	40	?
15,85.....	100	NaCl
16,5.....	14	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
18,65.....	5	»
19,2.....	11	»
20 (<i>d</i>).....	10	?
21,5.....	10	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
22,25.....	3	?
22,75.....	67	NaCl
23,5.....	6	?
24,25.....	5	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
25,1.....	4	?
25,45 (<i>d</i>).....	9	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
26,2.....	5	»
26,85 (<i>d</i>).....	10	NaCl
27,25.....	1	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
28,3.....	24	NaCl
29,3 (<i>d</i>).....	5	?
29,65.....	6	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Ainsi, les échantillons préparés avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium sont constitués essentiellement de sulfate acide NaHSO_4 et de chlorure de sodium lorsque leur rapport molaire correspond à $m = 1$. Par contre, avec du gaz séché sur anhydride phosphorique, et pour le même rapport $m = 1$, qui correspond au terme de la réaction (II), le sulfate acide NaHSO_4 passe inaperçu aux rayons X. Or, les conditions expérimentales sont identiques dans les deux cas, sauf en ce qui concerne l'agent de dessiccation employé. L'humidité résiduelle de l'atmosphère qui baigne les phases solides doit donc influencer. Les expériences suivantes le confirment.

C. VIEILLISSEMENT DES PRÉPARATIONS DE COMPOSITION LIMITE Na_2SO_4 , HCl OU $m = 1$.

Lorsque des échantillons de rapport molaire $m = 1$ sont exposés pendant quelques heures à l'humidité atmosphérique, leur composition centésimale ne change pas. Des pesées répétées à la balance analytique n'y révèlent aucune variation de poids appréciable. Aux erreurs d'analyse près, leur teneur en chlorure reste fixe. Mais on y décèle une évolution intéressante de leurs diagrammes Debye-Scherrer. Les raies résiduelles du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ et les raies nouvelles qui n'avaient pas pu être attribuées disparaissent. Simultanément, le système de raies du sulfate acide NaHSO_4 se met progressivement en place. Finalement, le diagramme est celui d'un mélange de chlorure de sodium et de sulfate acide NaHSO_4 .

D. DISCUSSION.

Les résultats consignés dans les trois paragraphes qui précèdent ne laissent subsister aucun doute quant au fait que l'humidité résiduelle de l'atmosphère qui baigne les phases solides joue un rôle important dans la réaction à l'étude. Cette constatation est à rapprocher de celles que nous avons faites au chapitre précédent à propos de l'influence du taux d'humidité résiduelle du gaz chlorhydrique sur la vitesse de fixation de ce gaz par le sulfate neutre de sodium.

Nous avons remarqué alors qu'avec du gaz séché sur chlorure de calcium, la réaction procède assez vite. Nous constatons maintenant que, dans ces conditions, la formation de sulfate acide NaHSO_4 et de chlorure de sodium est indiscutablement établie par les diagrammes de poudre, quoique dans un état de cristallisation parfois médiocre en ce qui concerne le sulfate acide.

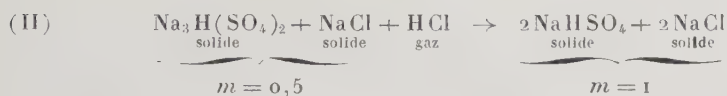
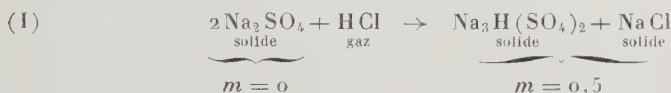
Par contre, avec du gaz plus « sec » (anhydride phosphorique), où la réaction de fixation est particulièrement lente, la présence de l'une des phases — NaHSO_4 — à laquelle on devrait pouvoir s'attendre d'après l'étude pondérale n'est pas révélée par les rayons X.

Compte tenu du fait que le chlorure ne pose pas de problème ainsi que nous l'avons précisé au début de ce chapitre, tout se passe comme si un certain taux d'humidité résiduelle favorisait la réaction en facilitant, d'une part la formation de cristaux de sulfate acide NaHSO_4 de degré d'organisation et de dimensions suffisants pour être décelés par la méthode Debye-Scherrer, d'autre part la désagrégation simultanée des cristaux de sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. C'est alors seulement que la relation (II) représente d'une manière satisfaisante nos résultats des études pondérale et radiocristallographique.

Restent les raies nouvelles qui n'avaient pas pu être attribuées; ces raies se manifestent surtout en milieu très « sec ». Elles appartiennent peut-être à une phase instable dans nos conditions expérimentales, qui se forme transitoirement, mais que nous n'avons pas réussi à préciser davantage. Quoi qu'il en soit, ces raies disparaissent dans les conditions où la réaction se déroule suivant la relation (II).

3. Conclusions.

L'étude pondérale de la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de sodium nous a montré que le terme de cette réaction correspond à un produit de composition globale Na_2SO_4 , HCl (rapport molaire $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1$), avec ralentissement de la réaction lorsque le mélange solide possède la composition globale Na_2SO_4 , $0,5\text{HCl}$ (rapport molaire $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5$). L'étude radiocristallographique des produits de réaction confirme que cette réaction se fait en deux temps et précise la nature des phases solides formées :



L'étude pondérale a montré aussi que le gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium réagit relativement plus vite que ce gaz séché sur anhydride phosphorique. La radiocristallographie donne une précision sur le rôle de l'humidité résiduelle dans le cas de la réaction (II). En milieu très sec (anhydride phosphorique), la présence de sulfate acide NaHSO_4 n'est pas décelée par les rayons X dans des échantillons de rapport $m = 1$, où la réaction en question doit être totale. Par contre, on y décèle des raies du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ et quelques raies d'une phase non identifiée. Lorsqu'un tel échantillon est exposé à l'humidité atmosphérique, le système de raies Debye-Scherrer du sulfate acide NaHSO_4 se met progressivement en place en même temps que les raies de $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ et les raies non attribuées disparaissent des radiogrammes, le poids de l'échantillon et son rapport m ne variant pas. Ce n'est donc qu'avec un taux d'humidité résiduelle suffisant que la relation (II) représente les phénomènes d'une manière satisfaisante.

L'humidité influe aussi sur la réaction (I), mais dans une mesure moindre.

IV. — ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PRODUITS DE RÉACTION DU SULFATE DE POTASSIUM ET DU SULFATE DE CÉSIMUM.

1. Sulfate de potassium.

Avec les produits de la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de potassium, nous avons procédé à une étude radiocristallographique analogue à celle qui vient d'être décrite pour le sulfate de sodium. L'interprétation des diagrammes Debye-Scherrer des mélanges réactionnels de rapport moléculaire $\text{HCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ inférieur à l'unité s'est révélée beaucoup plus délicate bien qu'ici aussi le chlorure se manifeste dans tous les échantillons examinés par un système de raies particulièrement net.

Voici les points marquants qui se dégagent du dépouillement des diffractogrammes lorsque les échantillons sont préparés avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium.

1° Le sulfate neutre mis en œuvre est la variété orthorhombique, stable à 25°C. Ce sel est encore présent en proportion appréciable dans les échantillons de rapport m voisin de 0,5. Mais toutes ses raies ont disparu des diagrammes lorsque ce rapport atteint 0,8.

2° Un ensemble de plus en plus fourni de pics de diffraction se met en place à mesure que le rapport m croît de 0,4 à 0,8, puis dépasse cette dernière valeur. D'un échantillon à l'autre, de rapport m comparable, un pic donné apparaît plus ou moins bien formé et son intensité relative varie beaucoup.

Nous n'avons pas réussi à sélectionner dans cet ensemble de pics une série qui pourrait appartenir à un sel de potassium de diagramme Debye-Scherrer connu.

3° La présence de sulfate acide KHSO_4 ne peut être reconnue aux rayons X que dans des échantillons de rapport molaire m égal à 1, ce qui correspond au terme de la réaction entre le sulfate neutre et le gaz chlorhydrique.

En général, la concordance des raies d'un mélange réactionnel qui sont attribuables à KHSO_4 avec celles données par un échantillon pur de ce sulfate acide laisse partiellement à désirer. Ce n'est qu'après vieillissement des masses réactionnelles que la concordance en position et en intensité relative devient satisfaisante.

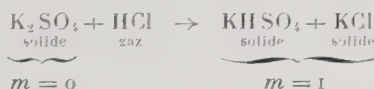
Le tableau IV donne le détail d'un diagramme Debye-Scherrer où toutes les raies enregistrées ont pu être attribuées. Il s'agit d'un échantillon de rapport $m = 1$ vieux de quelques semaines. Il ne renferme que deux phases cristallines : sulfate acide KHSO_4 et chlorure KCl .

TABLEAU IV.

Échantillon préparé avec HCl séché sur CaCl₂; m = 1.

η (°C).	I_r .	Raie attribuée à
11,55.....	22	KHSO ₄
12,7.....	11	»
13,1.....	23	»
13,7.....	20	»
14,2.....	100	KCl
14,8.....	18	KHSO ₄
15,85.....	5	»
16,4.....	7	»
16,85 (d).....	3	»
17,4.....	6	»
18,65.....	3	»
19.....	9	»
19,3.....	5	»
19,85.....	7	»
20,3.....	71	KCl
21,45.....	5	KHSO ₄
22,5.....	9	»
23,65.....	9	»
24.....	3	»
24,6.....	3	»
25,2.....	21	KCl

Il s'ensuit que lorsque la réaction entre le sulfate neutre de potassium et le gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium est poussée jusqu'à son terme à 30°C, on peut écrire globalement :



Mais les points 1 et 2 ci-dessus montrent que cette réaction procède au moins en deux étapes. La première, qui consomme le sulfate neutre mis en œuvre, couvre un domaine de composition plus large que l'étape correspondante du sulfate de sodium qui se termine, elle, avec $m = 0,5$. Rappelons qu'avec les sels de potassium, la réaction se ralentit pour des valeurs du rapport molaire HCl/K₂SO₄ compris entre 0,6 et 0,8. Les conclusions de l'étude radiocristallographique sont analogues, mais sans apporter de précisions supplémentaires, en particulier en ce qui concerne la nature de la phase ou des phases sulfatées qui se forment au cours de la première étape et qui réagissent à leur tour avec le gaz chlorhydrique.

Les points 2 et 3 montrent, d'autre part, que les produits de réaction, chlorure excepté, possèdent dans l'ensemble des réseaux cristallins mal organisés. Cette constatation avait été faite dans le cas des sels de sodium surtout lorsque le gaz chlorhydrique employé était séché sur anhydride phosphorique, plus rarement lorsque ce gaz était relativement moins sec (CaCl_2). Or les diagrammes discutés ici sont ceux de produits préparés avec du gaz séché sur chlorure de calcium. Avec du gaz séché sur anhydride phosphorique, les diffractogrammes des masses réactionnelles au sulfate de potassium sont de plus mauvaise qualité encore. Ainsi, il a été impossible de déceler du sulfate acide KHSO_4 dans un échantillon qui admettait le rapport $m = 0,97$ au bout de plusieurs mois.

Le taux d'humidité résiduelle joue donc un rôle important aussi avec les sels de potassium. Il semble même qu'à taux d'humidité comparable, les sels de sodium apparaissent relativement mieux cristallisés que les sels de potassium.

En résumé, la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de potassium peut se représenter globalement par la relation



Cette réaction se fait au moins en deux étapes. La première étape couvre un domaine de composition qui englobe les masses réactionnelles de rapport molaire m tel que $0 < m < 0,8$. La mauvaise qualité des diagrammes Debye-Scherrer ne permet pas d'identifier la phase ou les phases intermédiaires, chlorure mis à part. Par analogie avec le système au sulfate de sodium, on peut émettre l'hypothèse de la formation transitoire de sulfates acides de potassium de constitution compliquée et susceptibles de réagir avec le gaz chlorhydrique en donnant en fin de compte du chlorure et du sulfate mono-acide KHSO_4 .

2. Sulfate de césium.

Le chlorure de césium est la seule phase cristalline dont la présence soit décelable aux rayons X dans les produits de réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre. Comme le terme de cette réaction est le même avec le sulfate de césium qu'avec les deux autres sulfates alcalins étudiés — rapport molaire $\text{HCl}/\text{Cs}_2\text{SO}_4 = 1$ —, on peut envisager la réaction globale



Mais dans tout l'intervalle de composition correspondant à $0 < m \leq 1$, les masses réactionnelles possèdent des diagrammes Debye-Scherrer touffus et de qualité trop médiocre pour permettre une identification

de la phase ou des phases sulfatées qui pourraient se former, transitoirement ou non. Même lorsque le gaz chlorhydrique utilisé est relativement peu sec, ce qui a pour effet de rendre l'analyse radiocristallographique plus efficace dans le cas des sels de sodium et dans une moindre mesure dans le cas des sels de potassium, on ne constate aucune amélioration des diagrammes de poudre avec les sels de césium.

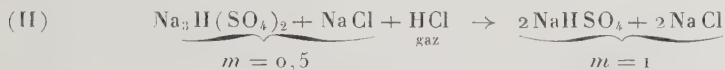
Nous retiendrons donc seulement que les systèmes « sulfate neutre alcalin-gaz chlorhydrique » vont en se compliquant du sodium au césium.

V. — ÉTUDE TENSIONNÉTRIQUE DU SYSTÈME $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{HCl}_{\text{gaz}}$.

Nous avons montré que la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de sodium procède en deux étapes successives qui s'écrivent :

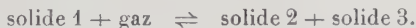


rapport molaire m de la fraction solide tel que $0 \leq m \leq 0,5$



rapport molaire m de la fraction solide tel que $0,5 \leq m \leq 1$.

Lorsqu'on chauffe les produits de réaction en vase ouvert, du gaz chlorhydrique se dégage jusqu'à ce que le résidu solide prenne un poids fixe qui est identique à celui du sulfate neutre initialement mis en œuvre. L'expérience montre que le sulfate neutre régénéré de la sorte est exempt de chlorure. Nous avons là un indice en faveur de la réversibilité des deux réactions en question. Or, ces réactions sont du type :



Si les deux réactions inverses de cette relation générale se produisent avec une vitesse suffisante à une température donnée, le système doit atteindre un état d'équilibre défini en vase clos puisqu'il est monovariant.

On sait que la méthode expérimentale la plus générale pour l'étude d'équilibres monovariants d'un type plus courant que celui que nous envisageons ici, hydrates salins par exemple, consiste d'une part à établir des isothermes de dissociation en partant de la phase solide la plus condensée, d'autre part à mesurer des tensions de dissociation en fonction de la température.

Nous avons étudié les produits de la réaction entre le sulfate de sodium et le gaz chlorhydrique par ces deux méthodes. Tous les échantillons

examinés dans ce chapitre ont été préparés avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium de manière à ce que l'état de cristallisation des phases solides initiales soit aussi bon que possible.

1. Technique expérimentale.

Le ballon qui a servi à la préparation des échantillons est raccordé par rodage à un dispositif simple qui comprend :

- un tube manométrique à mercure pour la mesure des pressions;
- un vase d'expansion qui sert aussi de piège à humidité (CaCl_2);
- une pompe à palettes à deux étages, protégée par un piège garni de chaux sodée, et qui permet de soutirer du gaz chlorhydrique et de modifier ainsi la composition globale du système.

Des robinets à vide permettent d'isoler le ballon ou la pompe.

Le ballon est immergé jusqu'au ras du rodage dans un thermostat. De 40 à 90°C nous avons utilisé le glycol comme liquide thermostatique, au-delà, de l'huile de pompe à palettes qui donne satisfaction jusqu'à 180°C. Des résistances électriques immergées assurent les chauffages permanent et d'appoint. La régulation de la température est réalisée à l'aide d'un thermomètre à contact et d'un relais électromagnétique qui commande la résistance d'appoint. Avec une agitation convenable du bain, la température est maintenue constante à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près à 80°C, et à $\pm 1^\circ\text{C}$ au-dessus de 160°C.

La composition initiale des échantillons, ainsi que les changements de composition entre deux mesures sont déterminées par pesée du ballon à la température du laboratoire. En fait, on déduit de ces pesées la somme du gaz chlorhydrique combiné dans la fraction solide et du gaz chlorhydrique qui surmonte l'échantillon dans le ballon. Mais compte tenu du volume du ballon, de la tension du gaz non combiné et de la masse de sulfate mis en œuvre, la masse de gaz non combiné est négligeable.

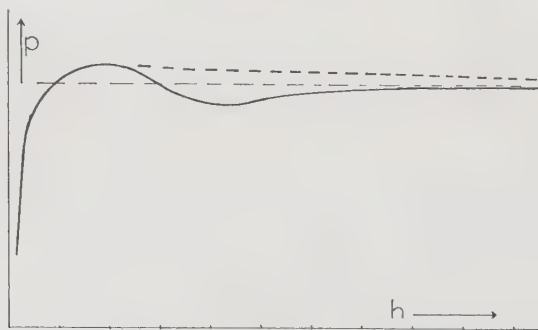
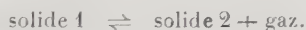


Fig. 4. — Variation de la tension de gaz chlorhydrique en fonction de la durée, en heures.

Lorsqu'un échantillon de composition donnée est mis sous vide à une température donnée, la tension de gaz chlorhydrique évolue très lentement vers une valeur limite. Il en est de même lorsqu'on modifie la température ou bien la composition globale d'un échantillon. Cela nous a incité à préciser la variation, en fonction du temps, de la tension de gaz développée par un échantillon de composition déterminée mis sous vide à une température donnée. La figure 4 schématise cette variation. Le plus souvent la pression croît tout d'abord rapidement, passe par un maximum plus ou moins arrondi au bout de 1 ou 2 h, puis atteint un minimum. Après quoi, la pression remonte très lentement et tend vers une valeur limite. Cette limite est pratiquement atteinte en un temps variable avec la température : une quinzaine d'heures vers 150°C, 40 h environ vers 80°C. Les tirets de la figure 5 illustrent un second type d'évolution que nous avons constaté. Après le maximum, la tension tend vers une valeur limite sans passer par un minimum. Il est donc possible que certaines des tensions que nous avons retenues correspondent à des échantillons qui n'ont pas atteint tout à fait un état d'équilibre défini.

2. Étude isotherme.

Il s'agit d'une variante de la méthode de dissociation isotherme et en vase clos d'un solide condensé qui donne un solide moins condensé et un gaz lorsqu'il est mis sous une tension convenable de ce gaz, conformément à l'équilibre :



Deux solides, ici réagissent mutuellement pour donner un troisième solide et un gaz. Si l'on se rapporte aux réactions que nous avons rappelées au début de ce chapitre, on voit que pour un échantillon donné, la quantité de cations sodium et d'anions sulfate mis en œuvre initialement comme sulfate neutre ne change pas. Par réaction entre deux solides, chlorure et un sulfate acide, avec production de gaz chlorhydrique, on retrouve intégralement le sulfate neutre initial à la fin de l'opération. Il est donc permis d'exprimer la composition globale de la fraction condensée d'un échantillon en moles de gaz chlorhydrique par mole de sulfate neutre initial, c'est-à-dire en utilisant le rapport molaire m . De la sorte, on peut tracer des isothermes de réaction (variation de la tension en fonction du rapport molaire m) comparables aux isothermes de décomposition et susceptibles de fournir des renseignements analogues.

RÉSULTATS.

La figure 5 représente deux isothermes, à 76 et à 158°C. Les tableaux V et VI leur correspondent respectivement.

TABLEAU V.

<i>m.</i>	<i>p</i> (mm Hg).	<i>m.</i>	<i>p</i> (mm Hg).
0,910.....	60,5	0,605.....	58,5
0,844.....	63	0,575.....	57
0,814.....	61,5	0,554.....	52
0,784.....	58,5	0,531.....	42
0,756.....	56	0,512.....	31,5
0,728.....	60	0,488.....	25,5
0,699.....	58,5	0,477.....	12,5
0,633.....	61	0,471.....	6

TABLEAU VI.

<i>m.</i>	<i>p</i> (mm Hg).	<i>m.</i>	<i>p</i> (mm Hg).
0,480.....	28	0,155.....	27,5
0,401.....	28,5	0,118.....	26
0,291.....	28	0,078.....	28
0,237.....	28	0,025.....	27
0,200.....	28		

1° *Isotherme* 76°C. — Le produit mis en œuvre a la composition globale Na_2SO_4 , HCl ou $m = 1$, qui correspond au terme de la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de sodium. Rappelons qu'il s'agit en fait d'un mélange équimoléculaire de sulfate acide NaHSO_4 et de chlorure de sodium.

Lorsque m est compris entre 0,6 et 1, les tensions observées pour le gaz chlorhydrique se dispersent autour d'une valeur moyenne que nous avons estimée à 59 mm de mercure. Lorsque m décroît de 0,6 à 0,45, on note une chute brutale de la tension qui finit par s'annuler. Ce n'est qu'à une température nettement plus élevée, au-dessus de 120°C, que le système développe à nouveau une pression de gaz chlorhydrique.

2° *Isotherme* 158°C. — La composition initiale du produit utilisé correspond à $m = 0,48$. Il s'agit donc pratiquement d'un mélange équimoléculaire de sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ et de chlorure de sodium.

Lorsque m décroît, on note l'établissement d'une tension qui reste fixe jusqu'à ce que le résidu solide ait pris la composition du sulfate neutre de sodium ($m = 0$).

DISCUSSION.

L'allure particulièrement nette de l'isotherme 158°C permet de conclure à l'existence de l'équilibre monovariant suivant :



La tension fixe trouvée à 158°C pour des valeurs de m qui s'étendent pratiquement de 0 jusqu'à 0,5 nécessite que les quatre constituants de la relation (II) soient des espèces définies, le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ au même titre que le sulfate neutre ou que le chlorure. Mais l'isotherme de 76°C appelle des réserves sur ce point en ce qui concerne le sulfate acide.

Compte tenu des résultats des études pondérales et radiocristallographique, l'isotherme à 76°C devrait correspondre à l'équilibre suivant :

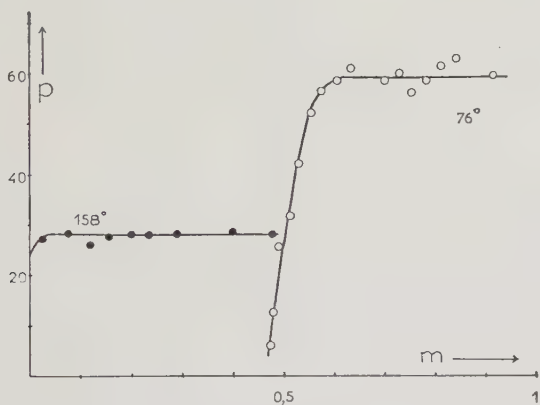
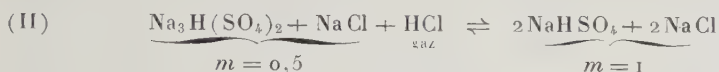


Fig. 5. — Isothermes tension-composition.

Tension de gaz chlorhydrique p (en mmHg);
rapport molaire m de la fraction condensée du système.

Si ce système était bien défini thermodynamiquement, on devrait enregistrer :

1° une tension fixe pour des valeurs de m comprises entre 0,5 et 1, ce qui correspondrait à la coexistence des quatre phases de la relation (II) dans un état défini;

2° une composition fixe, celle du mélange équimoléculaire des deux solides du membre de gauche, avec $m = 0,5$, pour des tensions décroissantes de gaz chlorhydrique.

Or la courbe expérimentale s'écarte de la courbe idéale. L'expérience ne donne pas de tension de gaz chlorhydrique vraiment fixe pour m compris entre 0,5 et 1. D'autre part, la chute de tension enregistrée ne correspond pas à la valeur fixe $m = 0,5$ caractéristique du mélange équimoléculaire $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Cette chute s'amorce vers $m = 0,6$. Puis la tension décroît en même temps que m .

On peut donc se demander si le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ est inerte au chlorure de sodium dans les conditions expérimentales utilisées, ou bien s'il ne donne pas une solution solide d'étendue limitée de part et d'autre de la composition qui correspond à sa formule. L'analyse radiocristallographique ne permet pas de conclure sur ce dernier point, si ce n'est que les sulfates acides se manifestent parfois dans un état de cristallisation médiocre. Mais nous trouverons au chapitre suivant d'autres conditions expérimentales pour lesquelles le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ en particulier se comporte comme une espèce définie qui se révèle inerte au chlorure de sodium jusque vers 115°C . D'autre part, les irrégularités constatées à 76°C semblent très atténuées à température plus élevée comme le montre l'isotherme de 158°C . Nous pensons donc qu'on peut les imputer en grande partie à la nature du système étudié dans lequel la production de la phase gazeuse implique une réaction entre deux phases solides.

3. Mesure des tensions de gaz chlorhydrique en fonction de la température.

Nous distinguons les deux séries de masses réactionnelles que l'étude isotherme vient de préciser et qui correspondent aux deux étapes mises en évidence pour la réaction entre le sulfate neutre et le gaz chlorhydrique.

A. MASSES RÉACTIONNELLES DE RAPPORT MOLAIRE COMPRIS ENTRE 0 ET 0,5.

Le tableau VII rassemble les résultats de nos mesures effectuées de 140 à 170°C . Le système ne possède pas de tension de vapeur aux températures inférieures à 120°C . En représentation semi-logarithmique, courbe I de la figure 6, les points s'alignent convenablement selon une droite d'expression :

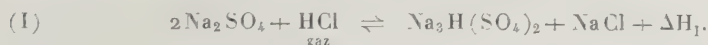
$$\log p = 11,38 - 4,28 \frac{10^3}{T}.$$

TABLEAU VII.

t ($^\circ\text{C}$).	T ($^\circ\text{K}$).	$\frac{10}{T}$.	p (mm Hg).	$\log p$.
140.....	413	2,42	10	1
150.....	423	2,365	18,5	1,27
158.....	431	2,32	28	1,45
160.....	433	2,31	29	1,46
170.....	443	2,26	47,5	1,68

Pour une température donnée, les tensions sont reproductibles à 1 mm de mercure près : après modification de la composition de l'ensemble solide, à température croissante ou décroissante. Aux températures supérieures à 180°C , le système semble perturbé.

En tenant compte des résultats des chapitres précédents et de l'étude isotherme, nous écrivons, entre 120 et 170°C :



B. MASSES RÉACTIONNELLES DE RAPPORT MOLAIRE m COMPRIS ENTRE 0,5 ET 1.

La durée nécessaire à l'établissement d'une tension apparemment fixe à une température donnée peut dépasser deux jours. Les valeurs du tableau VIII sont obtenues par extrapolation de la courbe de variation de la tension en fonction du temps, ce qui permet de donner un résultat acceptable à 2 mm de mercure près au bout d'une quinzaine d'heures.

TABLEAU VIII.

t (°C).	T (°K).	$\frac{10^3}{T}$.	p (mm Hg).	$\log p$.
50.....	323	31	$\left\{ \begin{array}{l} 13,5 \\ 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,13 \\ 1,10 \end{array} \right.$
60.....	333	30	$\left\{ \begin{array}{l} 18,5 \\ 20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,267 \\ 1,301 \end{array} \right.$
64,5.....	337,5	29,6	34,5	1,54
70.....	343	29,2	$\left\{ \begin{array}{l} 47 \\ 50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,672 \\ 1,699 \end{array} \right.$
70,6.....	343,6	29,1	$\left\{ \begin{array}{l} 58 \\ 54 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,76 \\ 1,73 \end{array} \right.$
79,6.....	352,6	28,4	$\left\{ \begin{array}{l} 82 \\ 77 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,91 \\ 1,89 \end{array} \right.$
80.....	353	28,35	$\left\{ \begin{array}{l} 83 \\ 80 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,92 \\ 1,90 \end{array} \right.$
90.....	363	27,6	$\left\{ \begin{array}{l} 137 \\ 155 \\ 124 \\ 138 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,14 \\ 2,19 \\ 2,09 \\ 2,14 \end{array} \right.$

Dans ces conditions, la concordance des résultats enregistrés au cours de séries de mesures distinctes, ou suivant le sens de variation de la température, est nécessairement moins bonne. Pourtant, l'ensemble des points expérimentaux permet de tracer une droite en représentation semi-logarithmique (courbe II de la figure 6), avec

$$\log p = 10,4 - 3 \frac{10^3}{T}.$$

Cette expression se vérifie de manière assez satisfaisante entre 40 et 90°C. A 90°C déjà, mais surtout au-dessus, les résultats expérimentaux divergent parfois considérablement.

Comme dans le cas de l'étude isotherme, et sans doute pour les mêmes raisons, les résultats sont de moins bonne qualité lorsque le rapport molaire m est compris entre 0,5 et 1, c'est-à-dire pour l'équilibre suivant :



Fig. 6. — Variation de la tension de gaz chlorhydrique en fonction de la température. Courbes semi-logarithmiques.

4. Thermochimie.

La relation de Van t'Hoff permet d'évaluer ΔH_I et ΔH_{II} à l'aide de la pente des droites semi-logarithmiques relatives aux deux équilibres (I) et (II).

La relation

$$\left[\frac{\partial \text{Log KP}}{\partial \frac{1}{T}} \right] = \frac{\Delta H}{R}$$

prend la forme

$$\Delta H = R \frac{\partial \text{Log } p_{\text{HCl}}}{\partial \frac{1}{T}},$$

puisque la pression partielle des différentes phases solides est négligeable devant celle du gaz chlorhydrique.

Si l'on exprime ΔH en calories, il vient, en passant au logarithme de base 10,

$$\Delta H = \frac{4\,580}{\delta} \frac{\delta \log P}{T}.$$

On trouve

$$(\Delta H_I)_{\frac{4}{3}\frac{4}{3}\frac{3}{3}} = -19\,600 \text{ cal},$$

$$(\Delta H_{II})_{\frac{3}{3}\frac{6}{3}\frac{3}{3}} = -13\,700 \text{ cal}.$$

Le signe — signifie que les deux réactions sont exothermiques de gauche à droite.

Connaissant ces enthalpies de réaction, il devient possible d'évaluer l'enthalpie molaire de formation du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Soit (ΔH_m) cette enthalpie. Chacune des deux relations (I) et (II), qu'on peut considérer comme indépendantes, fournit une valeur pour ΔH_m .

La relation (I) donne

$$2 \times 328,5 + 22 = \Delta H_m + 97,7 - 19,6,$$

d'où

$$\Delta H_m = 600,9 \text{ kcal}.$$

La relation (II) donne

$$\Delta H_m + 22 = 2 \times 267,8 + 97,7 - 13,7,$$

d'où

$$\Delta H_m = 597,6 \text{ kcal}.$$

Si l'on tient compte du fait que les différentes enthalpies molaires de formation connues [1] sont données à 25°C et que les équilibres (I) et (II) se produisent respectivement entre 120 et 170°C et entre 40 et 90°C, on peut admettre que la concordance entre les deux valeurs trouvées pour ΔH_m est satisfaisante.

Or, la valeur calculée sur la base de l'équilibre (I), pour lequel l'ensemble de nos déterminations radiocristallographiques et tensiométriques est particulièrement net, peut être considérée comme sûre dans les limites permises par la précision des méthodes employées. Il s'ensuit que dans l'intervalle de température et aux pressions de gaz chlorhydrique compatibles avec la relation (II), cette dernière représente le système

de manière satisfaisante bien que l'étude tensiométrique isotherme, surtout, prête à discussion au premier abord.

5. Conclusions.

La figure 7 illustre nos résultats.

Les courbes I et II représentent les deux équilibres monovariants caractérisés comme suit :

(I) entre 120 et 170°C :



avec

$$\log P_{\text{HCl}} = 11,38 - 4,28 \frac{10^3}{T}$$

et

$$(\Delta H_I)_{\frac{4}{3} \frac{4}{9} \frac{3}{3}} = -19\,600 \text{ cal};$$

(II) entre 40 et 90°C,



avec

$$\log P_{\text{HCl}} = 10,4 - 3 \frac{10^3}{T}$$

et

$$(\Delta H_{II})_{\frac{3}{4} \frac{6}{1} \frac{3}{3}} = -13\,700 \text{ cal},$$

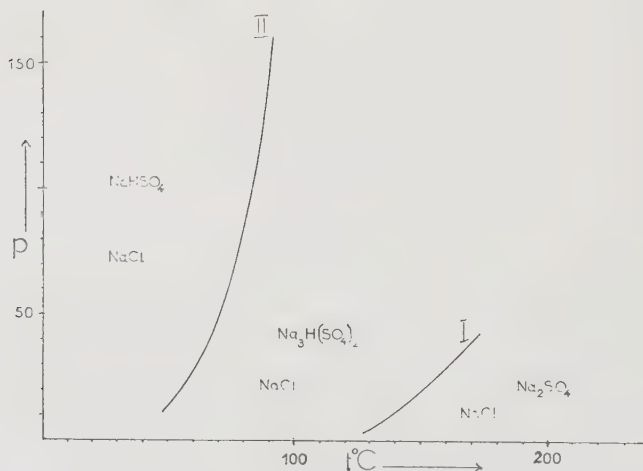


Fig. 7. — Domaines de stabilité des mélanges de chlorure de sodium avec l'un des trois sulfates NaHSO_4 , $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ou Na_2SO_4 , en atmosphère chlorhydrique (p en mm Hg).

L'enthalpie molaire de formation du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ est de l'ordre de 600 kcal.

En vase clos, les tensions de gaz chlorhydrique s'établissent avec lenteur, par voie isotherme et par voie polytherme, surtout dans le cas de l'équilibre (II). Nous pensons qu'il y a lieu de mettre en cause la nature du système : du gaz chlorhydrique ne peut se former qu'à la faveur d'une réaction entre les deux solides du membre de droite de chacune des deux relations ci-dessus.

Les deux courbes univariantes délimitent les domaines de température et de pression de gaz chlorhydrique dans lesquels les mélanges de chlorure de sodium avec l'un des trois sulfates NaHSO_4 , $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ou Na_2SO_4 sont inertes. On voit, en particulier, qu'en atmosphère chlorhydrique, le mélange stable à la température du laboratoire est le mélange $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl}$; on comprend ainsi que le sulfate neutre de sodium réagisse avec le gaz chlorhydrique pour donner du sulfate acide NaHSO_4 et du chlorure NaCl .

VI. — THERMOLYSE A L'AIR SEC DES SULFATES

NaHSO_4 ET $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

ET DE LEURS MÉLANGES AVEC LE CHLORURE DE SODIUM.

Les deux phases NaHSO_4 et $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ interviennent dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$ dont nous venons de déterminer les tensions de gaz chlorhydrique en fonction de la température. Par pyrolyse, NaHSO_4 se dissocie en libérant de la vapeur d'eau. Il doit en être de même du sulfate $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ dont les propriétés, stabilité thermique entre autres, sont mal connues. Il importe donc tout d'abord de vérifier et de préciser la stabilité thermique de ces deux sels de manière à s'assurer que les tensions que nous avons mesurées sont dues uniquement au gaz chlorhydrique, ensuite de confirmer que ces sels réagissent avec le chlorure de sodium dans l'état solide à une température inférieure à celle de leur dissociation thermique.

1. Sulfate acide NaHSO_4 .

A. THERMOGRAVIMÉTRIE DU SULFATE SEUL.

La forme usuelle est l'hydrate $\text{NaHSO}_4, \text{H}_2\text{O}$. En réalité, le produit utilisé est un peu plus riche en eau; sa composition correspond à la formule $\text{NaHSO}_4, 1,17 \text{H}_2\text{O}$. Des courbes de thermopésée significatives s'obtiennent si la vitesse de chauffe ne dépasse pas 10°/h. La figure 8 en donne un exemple qui correspond à une prise de 500 mg au départ.

Voici nos observations :

1° Une première perte d'eau se produit entre 30 et 65°C (A-B). L'existence de l'hydrate n'est pas mise en évidence. Cette méthode ne permet donc pas de l'isoler.

2° En B, vers 65°C, intervient une fusion. Selon d'Ans [14] la fusion non congruente de l'hydrate $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se produit à 58,5°C. Il est normal qu'en opérant par températures croissantes nous trouvions une température un peu plus élevée.

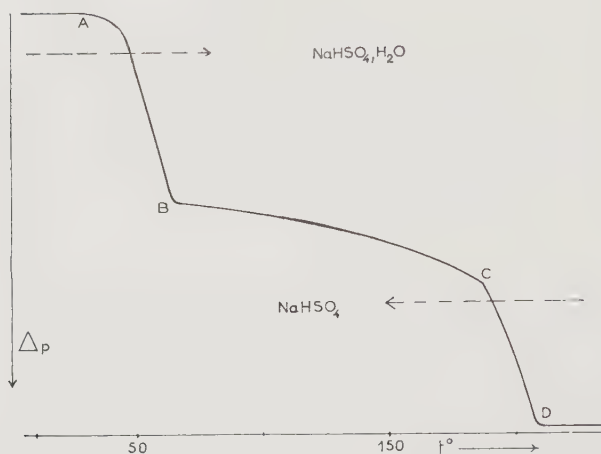


Fig. 8. — Courbe de thermopésée du sulfate monoacide de sodium.

Vitesse de chauffe : 10°C/h.

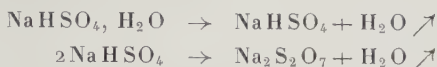
Perte de poids Δp en fonction de la température.

3° De B à C se produit une nouvelle perte d'eau. Au point anguleux C, à 187°C, le résidu qui est solide, a une composition assez proche de celle du sulfate NaHSO_4 anhydre, mais il subsiste un excès d'eau. Cette température se confond avec celle indiquée pour la fusion non congruente du sulfate acide anhydre ([15], [16]).

4° De C à D, la totalité de l'eau, y compris celle de constitution, est éliminée. Au point D, entre 210 et 230°C suivant les essais, on atteint la composition du pyrosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, qui est stable jusqu'à 265°C au moins, ce qui a été confirmé par gravimétrie et par passage au sulfate neutre à température plus élevée.

Lorsque le poids de produit mis en œuvre est plus important, 2 g par exemple, ou bien si la vitesse de chauffe est plus grande, 100°C/h par exemple, les courbes de thermopésée ne présentent plus le point

anguleux C. Par conséquent, le pyrosulfate se forme alors sans distinction entre les deux réactions



C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas préparé le sulfate acide anhydre par un procédé thermique, mais à la température du laboratoire sous vide et en présence d'anhydride phosphorique, bien que Cambi et Bozza [16] estiment que le sel anhydre est stable jusqu'à sa température de fusion.

B. THERMOLYSE D'UN MÉLANGE ÉQUIMOLÉCULAIRE DE SULFATE ACIDE NaHSO_4 ET DE CHLORURE DE SODIUM OBTENU PAR ACTION DU GAZ CHLORHYDRIQUE SUR LE SULFATE NEUTRE.

La courbe I de la figure 9 correspond à une prise de 660 mg de mélange. La composition du résidu solide en fonction de la température est exprimée à l'aide du rapport molaire m . On voit qu'une perte de gaz chlorhydrique se produit dès 30°C. Cette perte s'effectue en deux temps :

1° De 30 à 115°C (A-B) : Au point anguleux B où le dégagement de gaz chlorhydrique se ralentit, le rapport m a pour valeur 0,494, soit sensiblement 0,5;

2° De 115 à 250°C (B-C) : Au-dessus de 250°C, le poids du résidu reste constant. Le diagramme Debye-Scherrer de ce résidu est celui de la variété orthorhombique III de ce sulfate neutre. La variation totale de poids pendant la thermolyse correspond à la formation de sulfate neutre. Un essai qualitatif au nitrate d'argent en milieu nitrique confirme l'absence de chlorure. Au total, la réaction s'écrit :



Avec l'espoir de mieux faire ressortir le point anguleux B, nous avons effectué une expérience avec une vitesse de chauffe de 1,6°/h. Le ralentissement de la réaction est beaucoup plus net alors, mais pas au point de fournir un palier de poids constant. Un essai isotherme à 75°C jusqu'à poids constant a fourni un résidu de rapport $m = 0,5$ et dans lequel les rayons X ont révélé la présence des deux phases cristallines NaCl et $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Il ne peut donc s'agir là que d'un mélange équimoléculaire de ces deux sels, formé selon



Ces résultats confirment les conclusions du chapitre précédent. Ils prouvent de plus que la dissociation thermique du sulfate NaHSO_4 avec production de vapeur d'eau ne peut pas se manifester. En effet,

ce sulfate acide réagit avec le chlorure dès 30°C en donnant du gaz chlorhydrique et du sulfate $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Dans l'exemple ci-dessus cette réaction est terminée à 115°C. Or, le sulfate acide NaHSO_4 ne commence à se transformer en pyrosulfate avec libération d'eau qu'au voisinage de sa température de fusion, au-dessus de 180°C.

Remarque. — Les courbes de thermopésée ne font pas de différence entre les échantillons de mélange $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl}$ préparés avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium ou bien séché sur anhydride phosphorique.

C. THERMOLYSE DE MÉLANGES ÉQUIMOLÉCULAIRES DE SULFATE NaHSO_4 ET DE CHLORURE DE SODIUM PRÉPARÉS PAR TAMISAGE SIMULTANÉ DES DEUX SELS.

La courbe II de la figure 9 correspond à une prise de 580 mg de mélange. La réaction débute un peu au-dessus de 30°C, donc sensiblement à la même température qu'avec le mélange du paragraphe précédent. Elle se termine vers 280°C. Plusieurs phénomènes doivent se succéder. Mais ils ne donnent lieu qu'à des points d'inflexion peu accentués. L'essai a été arrêté à 540°C sans qu'une nouvelle perte de poids intervienne. On voit que le palier final ne correspond pas au rapport $m = 0$ caractéristique du sulfate neutre pur. De fait, le résidu est un mélange de sulfate neutre avec un peu de chlorure. Il faut donc qu'une fraction du sulfate acide réagisse sans consommer de chlorure.

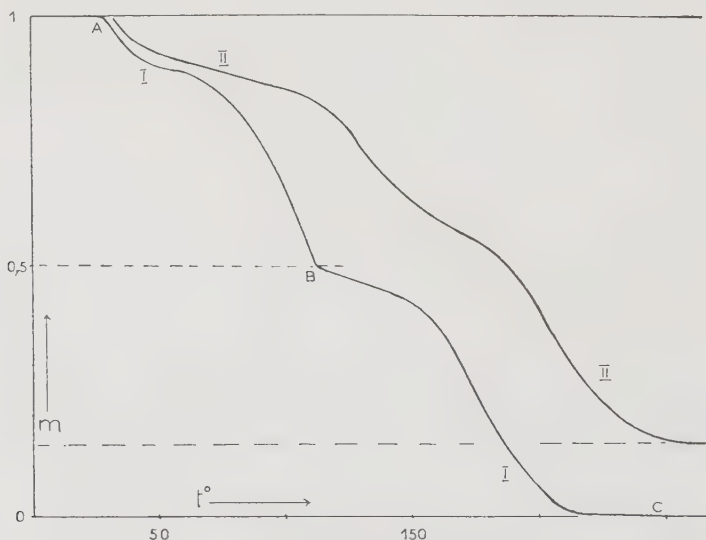


Fig. 9. — Courbes de thermopésée de mélanges $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl}$.

Vitesse de chauffe : 10°C/h.

Variation du rapport molaire m en fonction de la température.

Avec les mélanges du paragraphe précédent, le processus était représenté globalement par



Nous devons envisager de plus maintenant



suivi de



ce qui correspond, au total, à une perte de poids moindre puisque du chlorure reste intact.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons opéré comme suit : un poids connu de mélange équimoléculaire préparé par tamisage des deux sels est chauffé de 60 à 300°C par palier; chaque fois que la réaction se ralentit, la température est élevée de 20°C :

Poids de mélange mis en œuvre : 4, 1287 g.

Perte de poids théorique pour la réaction (1) : 1,19 g.

Perte de poids constatée : 1,0453 g.

Poids de chlorure renfermé par le résidu final : 0,402 g (gravimétrie du chlorure d'argent).

Ces données permettent de calculer la proportion de sulfate NaHSO_4 qui a réagi selon la réaction (1); on trouve 74,5 %. Le complément a réagi selon la réaction (2).

Pour l'ensemble des expériences effectuées avec le type de mélange en question, à température croissante, par paliers ou non, la proportion de sulfate NaHSO_4 qui réagit selon (1) varie de 50 à 90 %. Cette dispersion est importante. Elle s'observe même pour des essais qui utilisent des conditions expérimentales en apparence identiques. Il doit s'agir d'une question de granulométrie et de degré d'homogénéité du mélange mis en œuvre. Si la réaction (1) entre les deux solides NaHSO_4 et NaCl est gênée par suite d'un manque d'homogénéité du mélange, ou du fait de la dimension relativement grande des cristaux en présence, le système contient encore du sulfate acide lorsqu'il atteint la température où ce sulfate réagit selon la réaction (2).

Ce phénomène n'a pas été constaté avec les mélanges de sulfate acide et de chlorure préparés par action de gaz chlorhydrique sur le sulfate neutre, vraisemblablement parce que les produits de cette réaction se trouvent dans un état de dispersion mutuelle considérable, et dans tous les cas suffisant pour que la réaction entre NaHSO_4 et NaCl dans l'état solide ne soit pas gênée dans les conditions où nous effectuons la thermolyse. Par contre, ce phénomène s'amplifie si le protocole de préparation

des mélanges précisé au chapitre I n'est pas respecté (broyage insuffisant, tamisage trop grossier).

2. Sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ou Na_2SO_4 , NaHSO_4 .

Le sulfate $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ est connu de très longue date puisque Thomson [17] le signale dès 1826. Tous les auteurs qui ont étudié le système ternaire H_2SO_4 — Na_2SO_4 — H_2O le trouvent avec une solubilité non congruente, par exemple Pascal et Ero [18], ou Faust et Esselmann [19]. Ce sulfate intervient aussi comme phase solide à fusion non congruente dans le système binaire H_2SO_4 — Na_2SO_4 [20].

A. PRÉPARATION.

La méthode la plus simple que nous ayons utilisée, et qui s'est finalement révélée comme la plus sûre, consiste à évaporer lentement, vers 20°C , une solution aqueuse non saturée renfermant du sulfate neutre et du sulfate acide NaHSO_4 en proportion équimoléculaire. L'opération se fait sous pression réduite et en présence de chlorure de calcium. Pendant l'évaporation qui est poursuivie jusqu'à résidu sec de poids constant, l'ensemble est énergiquement agité à l'aide d'un barreau magnétique.

Calcination jusqu'à poids constant et acidimétrie après mise en solution aqueuse montrent que la composition du sel préparé répond à la formule $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Deux autres méthodes permettent d'obtenir ce sel au départ d'un mélange équimoléculaire de sulfate neutre et de sulfate acide NaHSO_4 :

a. La fusion. — Le mélange est homogénéisé par broyage et tamisage simultané des deux sels secs, puis porté rapidement à 200°C , soit 15° au-dessus du point de fusion du sulfate acide NaHSO_4 , maintenu à cette température jusqu'à liquéfaction totale, puis trempé.

b. Le pastillage. — Le mélange équimoléculaire, préparé comme il est indiqué dans le chapitre des généralités, donne du sulfate $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ aux environs de 20°C par simple compression sous 12 t/cm^2 .

C'est l'examen aux rayons X qui révèle la formation du sel acide recherché par ces deux dernières méthodes. Il ne semble pas qu'il subsiste une proportion importante des sels simples mis en œuvre. Ce sont les échantillons préparés par réaction dans l'état solide qui semblent le mieux cristallisés.

B. DIAGRAMME DEBYE-SCHERRER.

Les radiogrammes enregistrés au cours de ce travail étaient identiques en ce qui concerne la position des pics de diffraction. Mais les

intensités relatives sont sujettes à fluctuations. Par exemple, la raie que nous donnons à $11^{\circ},85$ de Bragg avec une intensité relative de 85 se présentait comme suit avec six échantillons de préparation distincte :

Echantillon.....	1	2	3	4	5	6
Intensité relative.....	93	92	100	71	85	61

Pour chaque pic de diffraction, nous avons fait la moyenne, ce qui donne les valeurs du tableau IX. Ce sont ces caractéristiques qui nous ont permis de déceler la présence de $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ dans ses mélanges avec d'autres sulfates de sodium. Ces caractéristiques concordent avec celles publiées par Hanavalt [23] pour un échantillon d'origine non précisée, à une différence près, importante lorsqu'il s'agit d'identification. Nous situons la raie la plus intense du diagramme à $16^{\circ},4$, parce que nous trouvons deux pics d'intensité moyenne à forte, à $11^{\circ},1$ et à $11^{\circ},25$ respectivement, alors que Hanavalt n'en signale qu'un dans cette région, à $11^{\circ},15$, qui apparaît alors comme le plus intense du diagramme.

TABLEAU IX.

θ ($^{\circ}\text{C}$).	I_r	d .	θ ($^{\circ}\text{C}$).	I_r	d .
5,4.....	5	8,18	18,65.....	10	2,408
7,1.....	5	6,23	19,4.....	10	2,319
9,2.....	20	4,82	19,7.....	2	2,285
9,55.....	5	4,64	20,45.....	10	2,205
10.....	5	4,44	20,8.....	10	2,169
			21,55.....	20	2,097
			22,15.....	10	2,043
			22,65.....	20	2,000
			23,05.....	30	1,965
			24,15.....	30	1,890
			25,3.....	15	1,802
			25,55.....	10	1,786
			25,95.....	5	1,760
			26,35.....	10	1,735
			27.....	10	1,697
			27,35.....	10	1,677
			28,2.....	10	1,630
			28,7.....	20	1,604
			29,7.....	10	1,555
			30,4.....	10	1,522

C. ÉTUDE A 20°C DE L'HYDRATATION DE $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Dans leur étude du système ternaire $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, d'Ans [21], et Faust [19], ont signalé respectivement à 25 et à 0°C l'existence du mono-

hydrate $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, H_2O . Mais Pascal et Ero [18] entre -45 et 97°C , ainsi que Foote [22] à 12 et à 25°C , ne rencontrent que le sel anhydre.

Une étude isotherme en vase clos de l'hydratation par la vapeur du sel considéré, en utilisant la technique décrite par Maurin [11], montre qu'à 20°C , le sel $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ fixe de l'eau lorsque la tension de vapeur d'eau qui le surmonte est supérieure à 10 mm de mercure. Une fois les premières gouttes de solution saturée formées, le solide possède encore le diagramme de poudre du sel anhydre. Nous pensons donc qu'à 20°C , ou à toute température supérieure, le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ne possède pas d'hydrate stable.

Sous 15 mm de mercure de vapeur d'eau, la formation de solution saturée est rapide. Après 24 h, les cristaux qui restent possèdent le diagramme Debye-Scherrer du sulfate neutre Na_2SO_4 , ce qui confirme la non congruence. Il y a donc risque de décomposition du sel acide à la suite de la fixation de vapeur d'eau. Pour notre étude, nous avons pris soin de manipuler le sel acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ en boîte sèche.

D. THERMOLYSE DU SULFATE ACIDE $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Même avec des vitesses de chauffe très faibles, $2,5^\circ\text{C/h}$, les courbes de thermopésée prêtent à discussion. La figure 10 en donne un exemple pour une prise initiale de 716 mg.

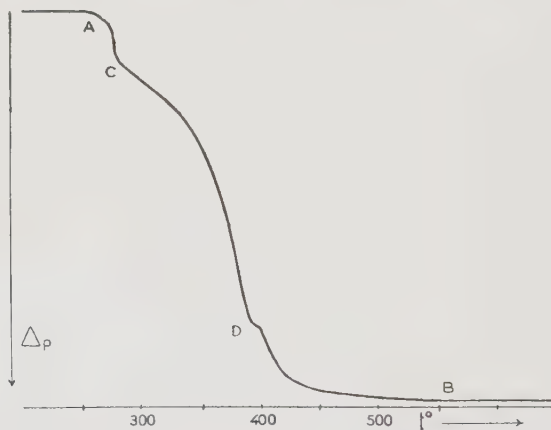


Fig. 10. — Courbe de thermopésée du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

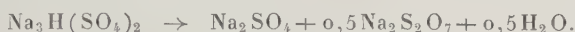
Vitesse de chauffe : $2,5^\circ\text{C/h}$.

Perte de poids, Δp en fonction de la température.

Le sulfate acide étudié ne se décompose pas avant 250°C (A); il est donc nettement plus stable que NaHSO_4 . Sa décomposition, qui se fait avec fusion partielle, se termine au-dessus de 550°C en laissant un résidu solide (B). D'après la perte de poids totale et l'analyse radiocristallographique, le produit final est le sulfate neutre Na_2SO_4 .

Le processus de décomposition semble complexe. Souvent, les courbes de thermopésée présentent deux accidents, comme celle de la figure 10. Mais un seul se reproduit d'une expérience à l'autre. Il se situe très près de 400°C et correspond à la fusion du pyrosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (D).

L'expérience suivante montre que du pyrosulfate se forme : du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ est chauffé jusqu'à 275°C à raison de 2,5°C/h, puis l'essai est poursuivi à cette température pendant 200 h. Le résidu de cette thermolyse possède le diagramme de poudre d'un mélange de sulfate neutre et de pyrosulfate. La perte de poids enregistrée est supérieure à celle qui correspondrait à la réaction globale

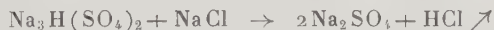


Un début de décomposition du pyrosulfate en est la cause.

La conclusion importante pour notre travail est la suivante : le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ est remarquablement stable jusque vers 250°C.

E. THERMOLYSE DU MÉLANGE ÉQUIMOLÉCULAIRE $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{NaCl}$.

Nous n'avons pas consacré d'étude particulière à un tel mélange qui constitue d'ailleurs le stade intermédiaire de la pyrolyse du mélange $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl}$. La courbe I de la figure 9 montre que le mélange de rapport molaire $m = 0,5$ réagit dès 115°C pour donner quantitativement du sulfate neutre et du gaz chlorhydrique conformément à la réaction :



Cette réaction est pratiquement terminée à 250°C, température à laquelle le sulfate acide pur commence seulement à se dissocier. Par conséquent, aux températures où nous avons étudié le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{417}$, 180°C au maximum, le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ne libère pas de vapeur d'eau.

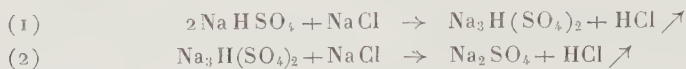
3. Conclusions.

La décomposition thermique du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ n'intervient qu'au-dessus de 250°C, au lieu de 180°C pour le sulfate acide NaHSO_4 .

Les deux sulfates acides considérés réagissent dans l'état solide avec le chlorure de sodium, avec dégagement de gaz chlorhydrique. Ces réactions se produisent dès 30°C avec NaHSO_4 , vers 115°C avec $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, donc à des températures bien inférieures à celles des dissociations thermiques respectives des deux sulfates acides. Par conséquent, les tensions que nous avons mesurées au chapitre précédent sont bien des tensions de gaz chlorhydrique.

Tous les résultats que nous venons d'enregistrer par thermopésée sont conformes aux conclusions de l'étude tensiométrique telles que la

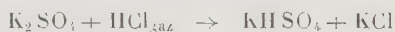
figure 7 les résume. En élevant la température, et en laissant le gaz chlorhydrique se disperser dans l'atmosphère, les deux réactions successives sont



processus inverse de celui qui correspond à la fixation du gaz chlorhydrique par le sulfate neutre à 30°C. Toutefois, ces réactions sont lentes. Pour qu'elles soient totales, elles nécessitent la mise en œuvre de mélanges de degré d'homogénéité suffisant comme le montrent les essais effectués à température croissante avec deux types de mélanges : ceux obtenus par action du gaz chlorhydrique sur le sulfate neutre d'une part, ceux préparés, par tamisage simultané des deux sels purs d'autre part. Avec les mélanges du second type, le système contient encore du sulfate acide lorsqu'il atteint la température où ce sulfate se dissocie sans réagir avec le chlorure.

VII. — ÉTUDE TENSIONNÉTRIQUE DU SYSTÈME $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$.

Nous avons établi (chap. II et IV) que la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de potassium, qui s'écrit globalement



se fait en plusieurs étapes. Les produits intermédiaires, le plus souvent mal cristallisés, devraient être, comme dans le système correspondant des sels de sodium, des sulfates acides.

La bibliographie signale toute une série de sulfates acides de potassium sur lesquels on ne sait que fort peu de choses ([3], [4]). Nous avons pu en isoler deux — $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ — susceptibles d'intervenir dans le système à l'étude. Nous avons déjà déterminé ailleurs leurs diagrammes Debye-Scherrer et leur stabilité thermique [26]. Nous avons aussi précisé alors que ces deux sulfates acides, ainsi que le sulfate monoacide KHSO_4 , réagissent avec le chlorure de potassium dans l'état solide et à une température très inférieure à celle de leurs dissociations thermiques respectives, et que ces réactions fournissent du sulfate neutre et du gaz chlorhydrique.

Les conditions qui autorisent l'étude tensionnétique du système $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$ sont donc réunies, comme c'était le cas pour les sels de sodium : existence de sulfates acides définis qui réagissent avec le chlorure de potassium à une température inférieure à celle de leur dissociation thermique, réversibilité de cette réaction qui procède vraisemblablement par étapes.

La méthode expérimentale et le mode de représentation des résultats de l'étude tensiométrique sont les mêmes que ceux utilisés pour le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$. Les échantillons étudiés ont été préparés par action sur le sulfate neutre de potassium, de gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium.

1. Étude isotherme.

A. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Essai n° 1 : Masse de sulfate neutre : 4,948 g;

» HCl_{gaz} fixé : 0,966 g;

Rapport molaire m initial : 0,933;

Réaction isotherme à 140°C (fig. 16, courbe I).

A mesure que le rapport m de la fraction condensée du système diminue, on remarque :

- a. le maintien d'une tension à peu près fixe, à 155 mm de mercure, pour $0,8 < m < 1$;
- b. une diminution brutale de la tension quand m varie de 0,8 à 0,75;
- c. une nouvelle tension fixe, à 23 mm de mercure, pour $0,65 < m < 0,75$;
- d. une nouvelle chute de tension quand m devient inférieur à 0,65.

La tension étant devenue très faible, nous avons poursuivi la décomposition à 180°C (fig. 11, courbe II), où la tension de gaz chlorhydrique reste fixe, à 36 mm de mercure, jusqu'à ce que m s'annule.

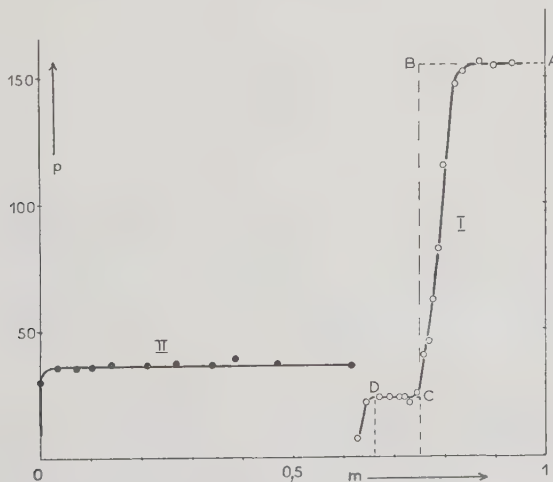


Fig. 11. — Isothermes tension-composition : tension de gaz chlorhydrique p en millimètres de mercure en fonction du rapport molaire m de la fraction condensée du système. Essai n° 1 : courbe I, à 140°C; courbe II, à 180°C.

Essai n° 2 : Masse de sulfate neutre : 5,047 g;

» HCl_{gaz} fixé : 1,040 g;

Rapport molaire m initial : 0,985;

Réaction isotherme à 180°C.

L'échantillon, mis sous vide et porté à 180°C, développe une tension de gaz chlorhydrique supérieure à une atmosphère. La figure 12 représente les résultats de nos mesures pour $m < 0,78$. Après une diminution brutale de la tension, on note l'établissement d'une tension fixe, à 34 mm de mercure, pour $0 < m < 0,73$.

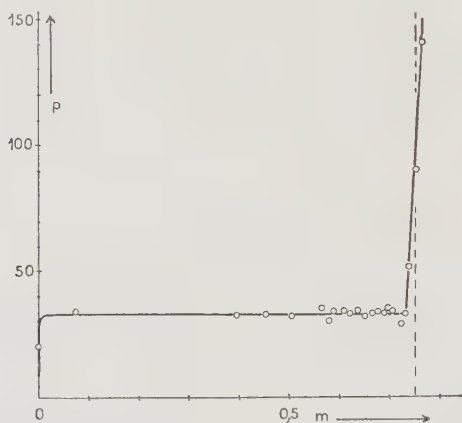


Fig. 12. — Isotherme tension-composition. Essai n° 2, 180°C.

Essai n° 3 : Masse de sulfate neutre : 4,948 g;

» HCl_{gaz} fixé : 0,807 g;

Rapport molaire m initial : 0,748;

Réaction isotherme à 140°C (fig. 13).

Pour m compris entre 0,75 et 0,65, les résultats se dispersent quelque peu autour d'une valeur moyenne que nous estimons à 22 mm de mercure. Une chute de tension, jusqu'à 7 mm de mercure, se produit pratiquement sans variation du rapport m . Ensuite, la tension reste fixe jusqu'à ce que m s'annule.

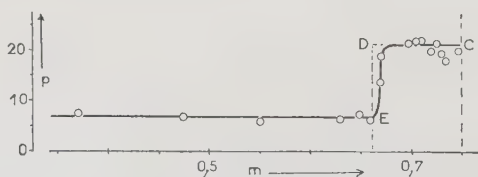
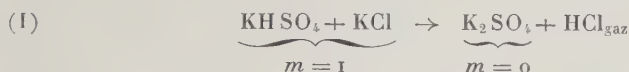


Fig. 13. — Isothermes tension-composition. Essai n° 3, 140°C.

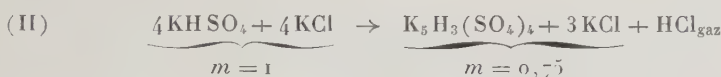
B. DISCUSSION.

Rappelons que chauffé en vase ouvert, un mélange équimoléculaire de sulfate acide KHSO_4 et de chlorure KCl (rapport molaire $m = 1$) réagit globalement selon



en laissant un résidu de sulfate neutre ($m = 0$).

a. Partant d'un mélange de rapport m un peu inférieur à l'unité, la réaction isotherme en vase clos à 140°C révèle un saut de tension pour m compris entre 0,82 et 0,73. Comme la thermogravimétrie d'un mélange équimoléculaire $\text{KHSO}_4 + \text{KCl}$ a mis en évidence un stade intermédiaire de la réaction (I) pour $m = 0,75$, et comme nous avons pu caractériser d'autre part l'espèce $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$, nous envisageons la réaction suivante :



Mais l'allure de l'isotherme (*fig. 11*, courbe I) ne permet pas d'affirmer que pour $0,75 < m < 1$, le système est effectivement constitué par les espèces définies de la relation (II).

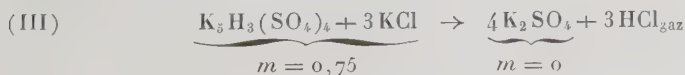
Supposons que notre système corresponde à un équilibre défini représenté par la relation (II). L'allure idéale de l'isotherme serait celle schématisée par les tirets de la figure 11 :

— segment horizontal A-B, $0,75 \leq m \leq 1$, pression fixe à température donnée pour l'ensemble des trois phases solides définies et de la phase gazeuse de la relation (II);

— segment vertical B-C, « domaine de stabilité » du mélange $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 + 3\text{KCl}$ ($m = 0,75$) sous une tension de gaz HCl comprise entre 155 et 23 mm de mercure à 140°C .

On voit que la courbe expérimentale s'écarte de la courbe théorique, en particulier en ce qui concerne le « domaine de stabilité » du mélange $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 + 3\text{KCl}$, où m varie quelque peu de part et d'autre de la valeur 0,75 au lieu de rester fixe quand la tension varie. Ce phénomène se retrouve à 180°C (*fig. 12*). Il est comparable à celui rencontré avec les sels de sodium. Il est vraisemblablement dû à une cause identique.

b. A 180°C , et pour $m < 0,78$, la tension de gaz chlorhydrique reste fixe jusqu'à ce que m s'annule, ce qui correspond à la formation de sulfate neutre, suivant :

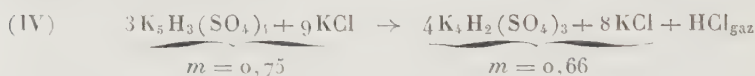


Notons qu'au cours de la seconde partie de l'essai n° 1 (*fig. 11*, courbe II), pour $m = 0,73$, la réaction isotherme à 180°C fournit aussi du sulfate neutre, sous une tension fixe de 36 mm de mercure tension voisine de celle donnée par l'essai n° 2.

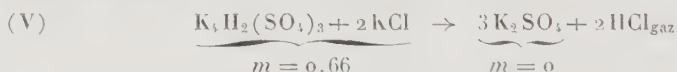
A 180°C, le sulfate neutre de potassium est donc inerte au gaz chlorhydrique si la tension de ce dernier reste inférieure à 34 mm de mercure.

c. A 140°C, l'évolution du système est différente de celle constatée à 180°C pour des valeurs de m inférieures à 0,75. L'essai n° 3 (*fig. 13*) confirme les résultats de l'essai n° 1 (*fig. 11*, courbe I).

La tension oscille tout d'abord autour d'une valeur fixe — segment horizontal C-D — puis décroît brusquement de 22 à 7 mm de mercure — segment vertical D-E. On peut donc envisager l'intervention d'un nouveau sulfate acide de potassium, puisque l'abscisse de ce segment vertical correspond sensiblement à $m = 0,66$. Une réaction plausible serait la suivante :

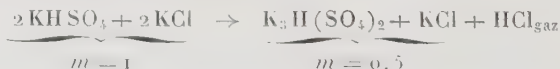


Le segment D-E représenterait donc le « domaine de stabilité » du mélange $K_4H_2(SO_4)_3 + 2KCl$. Par réaction isotherme, ce mélange fournirait ensuite du sulfate neutre sous une tension fixe de 7 mm de mercure, selon



Un sulfate acide de formule $K_4H_2(SO_4)_3$, ou $K_2SO_4 \cdot 2KHSO_4$, a été mentionné par Philipps [24] en 1827. Mais aucun des auteurs qui se sont intéressés depuis aux sulfates acides du potassium n'a signalé cette combinaison. Nos essais par voie sèche [26] ne l'ont pas révélé non plus. Son intervention nécessite donc confirmation. Quoi qu'il en soit, à 140°C, le sulfate neutre est inerte au gaz chlorhydrique si la tension de ce dernier reste inférieure à 7 mm de mercure.

d. Le sulfate acide $K_3H(SO_4)_2$, dont nous avons vérifié l'existence par ailleurs, n'est pas manifesté par l'étude isotherme. Sa formation à partir d'un mélange équimoléculaire $KHSO_4 + KCl$ correspondrait à un rapport molaire $m = 0,5$, selon



Or, à 140 et à 180°C, où nous avons enregistré des résultats reproductibles, le rapport $m = 0,5$ correspond sans aucun doute possible à des mélanges renfermant du sulfate neutre et un sulfate plus acide que $K_3H(SO_4)_2$: réactions (III) ou (V).

C. CONCLUSIONS.

Avec les sels de potassium, les isothermes « tension-composition » sont de plus mauvaise qualité qu'avec les sels de sodium, sans doute parce que les réactions entre solides sont plus lentes.

A 180°C, les deux sels KHSO_4 et KCl , en mélange équimoléculaire, réagissent en deux étapes pour donner finalement du sulfate neutre de potassium. Le produit intermédiaire pourrait être le sulfate acide $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$.

A 140°C, les deux solides KHSO_4 et KCl semblent réagir en trois étapes. La première peut correspondre à la formation de $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$, la seconde à celle de $\text{K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$. Finalement on recueille du sulfate neutre.

Le sulfate neutre de potassium est inerte au gaz chlorhydrique sous des pressions de ce gaz inférieures à 7 mm de mercure à 140°C, à 34 mm de mercure à 180°C.

Les isothermes ont une allure telle qu'on ne peut affirmer que les sulfates acides envisagés, $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$, interviennent comme espèces définies. L'analyse radiocristallographique des mélanges réactionnels est inefficace, sauf peut-être pour ceux qui correspondent à la relation (II).

Notons enfin que notre étude par voie sèche du système $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—KHSO}_4$ n'a pas décelé de sulfate acide de formule $\text{K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$. Par contre, le sel $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_3$, dont nous avons précisé l'existence, n'est pas mis en évidence par les isothermes tension-composition.

2. Mesure des tensions de gaz chlorhydrique en fonction de la température.

Nous avons distingué les différentes séries de masses réactionnelles pouvant correspondre aux relations (II) à (V) que l'étude isotherme laisse envisager. Seules les masses de rapport molaire m tel que $0,75 \leq m \leq 1$ donnent des résultats reproductibles par élévation et par abaissement de température, ou bien après modification de la composition globale du système provoquée par pompage de gaz chlorhydrique.

Le tableau X rassemble les résultats de trois séries de mesures sur deux échantillons de préparation distincte :

Série 1 : Masse initiale de l'échantillon : 6,738 g;

Rapport m initial : 0,927;

Températures croissantes.

Série 2 : Suite de la série 1;

Températures décroissantes.

Série 3 : Masse initiale de l'échantillon : 11,612 g;

Rapport m initial : 0,963;

Températures croissantes.

TABEAU X.

Série.	t (°C).	T (°K).	$\frac{10^4}{T(°K)}$.	P_{HCl} (mm Hg).	$\log p$.
1.....	130	403	24,8	82	1,914
	140	413	24,2	147,5	2,169
	150	423	23,6	271,5	2,434
	160	433	23,1	498	2,697
2.....	150	423	23,6	289	2,461
	140	413	24,2	154,5	2,189
	130	403	24,8	86	1,934
3.....	126	399	25,0	62	1,792
	135	408	24,5	116	2,064
	143	416	24,0	180	2,255
	145	418	23,9	200	2,301
	155	428	23,4	338	2,529

La quantité de substance mise en œuvre est relativement importante car le rapport m doit rester supérieur à 0,75 malgré les prélèvements successifs de gaz chlorhydrique. On vérifie par pesée, après chaque prélèvement que c'est bien le cas.

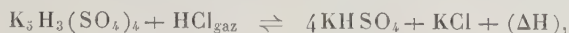
En représentation semi-logarithmique, logarithme décimal des tensions en millimètres de mercure en fonction de l'inverse de la température absolue, tout les points expérimentaux s'alignent selon une droite (fig. 14).



Fig. 14. — Variation de la tension de gaz chlorhydrique en fonction de la température.
Courbe semi-logarithmique.

Il s'agit des résultats enregistrés entre 125 et 160°C. Au-dessus de 160°C, les tensions deviennent très fortes. Entre 100°C où se manifeste déjà une tension mesurable et 125°C, les points expérimentaux sont dispersés et se situent toujours au-dessus de la droite semi-logarithmique.

De 125 à 160°C, la relation (II) de l'étude isotherme correspond donc à l'équilibre monovariant suivant :



avec

$$\log p_{\text{HCl}} = 13,3 - 4,6 \frac{10^3}{T}.$$

La variation d'enthalpie de la réaction exothermique de gauche à droite, peut être considérée comme indépendante de la température dans l'intervalle considéré. La relation de Van t'Hoff donne

$$(\Delta\text{H})_{298}^{433} = -21 \text{ kcal.}$$

Cela nous permet de donner un ordre de grandeur pour l'enthalpie molaire de formation du sel $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ à partir de ses éléments, à une température voisine de 145°C. Nous trouvons : — 1216 kcal.mole⁻¹. Les grandeurs thermodynamiques utilisées pour ce calcul sont les suivantes :

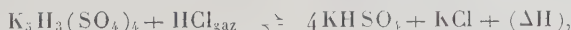
Pour HCl : Enthalpie molaire de formation, à 20°C, à partir des éléments : 22 kcal; chaleur spécifique à pression constante, moyenne entre 20 et 145°C : 0,1852 cal.g⁻¹ [25].

Pour KCl : Enthalpie molaire de formation, à 20°C, à partir des éléments : — 104 kcal; chaleur spécifique moyenne entre 16 et 275°C : 12,75 cal.mole⁻¹ [3].

Pour KHSO₄ : Enthalpie molaire de formation à 20°C, à partir des éléments : — 274 kcal; chaleur spécifique : 33,2 cal.mole⁻¹ [3].

3. Conclusions.

L'étude tensiométrique du système $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$ a permis de caractériser un seul équilibre monovariant, entre 125 et 160°C :



avec

$$\log p_{\text{HCl}} = 13,3 - 4,6 \frac{10^3}{T}$$

et

$$(\Delta\text{H})_{298}^{433} = -21 \text{ kcal.}$$

Cet équilibre est représenté schématiquement par la courbe de la figure 15 qui délimite les domaines de température et de pression du gaz chlorhydrique dans lesquels les mélanges de chlorure de potassium avec le sulfate acide KHSO_4 ou bien avec le sulfate acide $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ sont inertes. On voit que, comme dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$, c'est le mélange $\text{KHSO}_4 + \text{KCl}$ qui constitue l'ensemble stable en atmosphère chlorhydrique à la température du laboratoire.

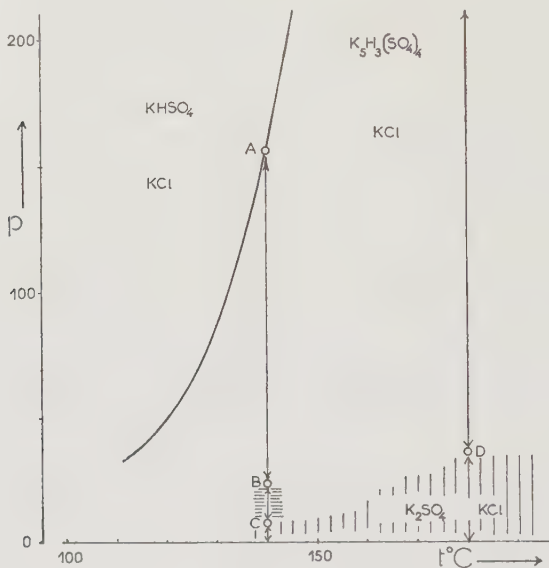
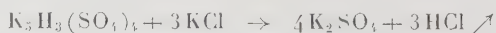


Fig. 15. — Domaines de stabilité de mélanges de chlorure de potassium avec un sulfate, en atmosphère chlorhydrique (p en mm Hg).

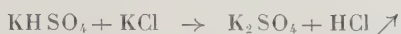
À 140°C , le mélange $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 + \text{KCl}$ est inerte entre A et B. À 180°C , le domaine de ce mélange s'étend, à pression décroissante, jusqu'en D. Entre B et D, nous ne pouvons pas tracer de ligne qui délimiterait vers les tensions plus faibles et les températures plus élevées le domaine de stabilité du mélange considéré. Car, les phases qui prennent naissance respectivement dans les conditions expérimentales correspondant à ces deux points diffèrent.

Ainsi, à 180°C , la réaction suivante est totale si la pression de gaz chlorhydrique devient inférieure à 34 mm de mercure :



Par contre, à 140°C, un mélange de chlorure de potassium et de sulfate $K_3H_3(SO_4)_4$ semble donner tout d'abord un nouveau sulfate acide de potassium lorsque la tension de gaz chlorhydrique est abaissée (point B). Ce n'est que pour des tensions de ce gaz inférieures à 7 mm de mercure (point C) qu'on recueille du sulfate neutre.

Le sulfate neutre est donc inerte au gaz chlorhydrique si la pression de ce gaz reste inférieure à 7 mm de mercure à 140°C et à 34 mm de mercure à 180°C, points C et D respectivement. En s'appuyant sur ces deux points particuliers, il est permis d'affirmer que la zone de la figure 15, hachurée parallèlement aux ordonnées, fait partie du domaine de stabilité du sulfate neutre. Ce domaine n'a pu être précisé davantage. Mais il ne fait pas de doute que, chauffé en vase ouvert, un mélange équimoléculaire de sulfate $KHSO_4$ et de chlorure KCl réagit globalement selon



En somme, le système des sels de potassium ressemble à celui des sels de sodium. Mais avec les sels de potassium, le passage au sulfate neutre peut se faire de plusieurs manières. Le nombre et la nature des étapes dépendent de la température et de la pression de gaz chlorhydrique. Une seule d'entre elles a pu être définie complètement; elle est différente de l'unique étape intermédiaire manifestée par le système $Na_2SO_4-HCl_{gaz}$. Elle fait intervenir le sulfate acide $K_3H_3(SO_4)_4$. Tensiométrie, thermogravimétrie du mélange $KHSO_4 + KCl$, étude pondérale de la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre donnent, à ce sujet, des résultats concordants.

L'étude tensiométrique à 140°C apporte un indice en faveur de l'existence d'un sulfate acide de formule $K_4H_2(SO_4)_3$. A 140°C, cette phase paraît stable en présence de chlorure sous des tensions de gaz HCl allant de 7 à 22 mm de mercure (points B et C respectivement). La partie de la figure 15 hachurée parallèlement aux abscisses doit faire partie du domaine où ce sulfate acide est inerte au chlorure. Ce domaine s'insérerait donc entre ceux des mélanges $K_3H_3(SO_4)_4 + KCl$ d'une part et $K_2SO_4 + KCl$ d'autre part. Mais comme nous n'avons pas décelé de phase de formule $K_4H_2(SO_4)_3$ au cours de nos différentes études et comme nous n'avons pas pu la caractériser par les rayons X, nous ne considérons pas son existence comme suffisamment établie.

Le sel acide $K_3H(SO_4)_2$, dont l'existence est certaine puisque nous l'avons préparé et caractérisé par son diagramme Debye-Scherrer, n'est pas mis en évidence par notre étude tensiométrique, du moins dans les conditions expérimentales où nous avons pu recueillir des résultats probants, au-dessus de 125°C.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Ce travail se propose d'apporter une contribution à la connaissance des sulfates acides alcalins. Le point de départ en est une réaction de fixation du gaz chlorhydrique par les sulfates neutres de sodium, de potassium et de césium.

Nous avons tout d'abord procédé à une étude pondérale de ces réactions pour en déterminer les limites et pour en préciser les conditions. Puis, nous avons tenté de reconnaître par radiocristallographie les phases solides qui y participent.

Les renseignements recueillis ainsi nous ont amené à effectuer une étude tensiométrique du système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{gaz}}$, suivie d'une vérification de quelques propriétés de sulfates acides de sodium.

Une étude tensiométrique comparable a été effectuée dans le système $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{\text{sat}}$.

Voici nos conclusions.

1. Étude pondérale.

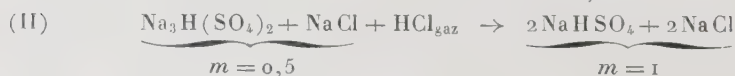
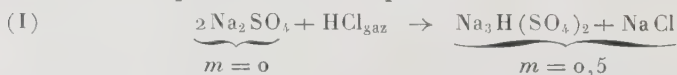
Les trois sulfates neutres utilisés fixent lentement du gaz chlorhydrique, dans un intervalle de température assez réduit, vers 30°C, en donnant des masses solides de composition globale correspondant à la formule $\text{M}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$.

L'allure générale du phénomène distingue les trois sels. Avec le sulfate de sodium, la réaction se ralentit toujours lorsque la composition globale de la masse réactionnelle correspond à $m = 0,5$. Un ralentissement de la réaction s'observe aussi avec le sulfate de potassium, mais il est souvent peu net et il s'étale sur un ensemble de compositions allant de $\text{K}_2\text{SO}_4, 0,6 \text{ HCl}$ à $\text{K}_2\text{SO}_4, 0,8 \text{ HCl}$. Avec le sulfate de césium, on n'observe que des irrégularités.

En plus des différents facteurs de vitesse usuels dans le cas de réactions du type solide-gaz, le taux d'humidité résiduelle du gaz chlorhydrique semble jouer un rôle important, la vitesse de la réaction de fixation étant dix fois plus grande, en moyenne, avec du gaz séché sur chlorure de calcium qu'avec du gaz séché sur anhydride phosphorique.

2. Étude radiocristallographique.

L'analyse radiocristallographique des produits de réaction de rapport molaire m compris entre 0 et 1 confirme qu'avec le sulfate de sodium, la réaction s'opère en deux temps :



La radiocristallographie montre aussi que la réaction (II) ne représente les phénomènes de manière satisfaisante qu'à condition d'employer du gaz chlorhydrique renfermant un taux suffisant d'humidité (gaz séché sur chlorure de calcium). Avec du gaz plus « sec » (anhydride phosphorique), où la réaction de fixation est particulièrement lente, la présence de l'une des phases — NaHSO_4 — à laquelle on devrait s'attendre d'après l'étude pondérale, n'est pas révélée par les rayons X. L'état de cristallisation des produits, chlorure excepté, est très médiocre alors. Tout se passe comme si un certain taux d'humidité résiduelle favorisait la réaction en facilitant, d'une part la formation de cristaux de sulfate acide NaHSO_4 de degré d'organisation et de dimensions suffisants pour être décelés par la méthode Debye-Scherrer, d'autre part la désagrégation simultanée des cristaux du sulfate acide $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

L'humidité influe aussi sur la réaction (I), mais dans une mesure moindre.

Avec le sulfate de potassium, la réaction peut s'écrire globalement



Elle procède au moins en deux étapes; mais les produits formés au cours de la première, qui réagissent à leur tour avec le gaz chlorhydrique pour donner finalement du sulfate monoacide et du chlorure, sont très mal cristallisés. La méthode Debye-Scherrer n'a pas permis de les identifier, chlorure mis à part. L'humidité résiduelle du gaz chlorhydrique influe ici aussi. Il semble même qu'à taux d'humidité comparable, les sels de sodium apparaissent relativement mieux cristallisés que les sels de potassium.

Le chlorure de césium est la seule phase décelable aux rayons X dans les produits de réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre. Comme le terme de la réaction est identique pour les trois sulfates alcalins étudiés, on peut envisager globalement



Même lorsque le gaz chlorhydrique employé est relativement peu sec, ce qui a pour effet de rendre l'analyse radiocristallographique plus efficace avec les sels de sodium, et dans une moindre mesure avec les sels de potassium, on ne constate pas d'amélioration dans les diagrammes de poudre avec les sels de césium. Nous n'avons donc pas poursuivi l'étude de ces derniers.

3. Système Na_2SO_4 — HCl_{gaz}

Lorsque les produits de réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre sont bien cristallisés, la tensiométrie — mesure des tensions de gaz HCl en fonction de la température et établissement d'isothermes

tension-composition — permet de caractériser les deux équilibres monovariants suivants :

(I) Entre 120 et 170°C :



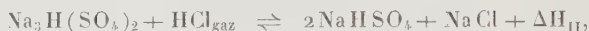
avec

$$\log p_{\text{HCl}} = 11,38 - 4,28 \frac{10^3}{T}$$

et

$$(\Delta H_I)_{393}^{443} = -19\,600 \text{ cal};$$

(II) Entre 40 et 90°C :



avec

$$\log p_{\text{HCl}} = 10,4 - 3 \frac{10^3}{T}$$

et

$$(\Delta H_{II})_{313}^{363} = -13\,700 \text{ cal}.$$

Les deux courbes d'équilibres délimitent les domaines de température et de pression de gaz chlorhydrique dans lesquels les mélanges de chlorure de sodium avec l'un des trois sulfates NaHSO_4 , $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ou Na_2SO_4 sont inertes.

Les équilibres de tension s'établissent avec lenteur, surtout dans le cas de l'équilibre (II). L'allure de certaines isothermes tension-composition prête à discussion. Il s'imposait tout d'abord de vérifier la stabilité thermique des deux sulfates acides, puis de confirmer qu'ils réagissent l'un et l'autre avec le chlorure, dans l'état solide et à une température inférieure à celle de leurs décompositions propres respectives. La méthode utilisée est la thermogravimétrie à l'air sec.

Il apparaît ainsi que le sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ est remarquablement stable jusque vers 250°C, au lieu de 180°C pour NaHSO_4 . D'autre part, le chlorure réagit avec NaHSO_4 dès 30°C, avec $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ vers 115°C, et ces réactions sont totales, conformément aux relations (I) et (II) prises de droite à gauche, à des températures inférieures à celles de décomposition thermique des sulfates acides.

En conclusion, tous les résultats recueillis par thermopeseé recourent ceux obtenus à l'aide des autres méthodes employées, à la condition toutefois que le degré d'homogénéité des mélanges solides mis en œuvre soit satisfaisant. Si cette dernière condition n'est pas remplie, les réactions entre le chlorure et un sulfate acide restent incomplètes. En vase clos, le système ne peut atteindre alors qu'un état d'équilibre apparent. Nous pensons donc que les irrégularités constatées lors de la mesure des tensions, ainsi que la lenteur avec laquelle les tensions s'établissent,

sont imputables en grande partie à la nature du système où deux phases solides doivent réagir mutuellement pour fournir la phase gazeuse et une troisième phase solide.

4. Système $K_2SO_4-HCl_{gaz}$.

La bibliographie mentionne toute une série de sulfates acides de potassium plus ou moins certains. L'un ou l'autre pouvait intervenir dans le système considéré ici. Une étude particulière leur a été consacrée ailleurs [26]. Les résultats enregistrés montrent que les conditions qui autorisent l'étude tensiométrique du système $K_2SO_4-HCl_{gaz}$ sont réunies, comme c'était le cas pour les sels de sodium : existence de sulfates acides définis qui réagissent avec le chlorure de potassium à une température inférieure à celle de leur dissociation thermique; réversibilité de cette réaction qui procède vraisemblablement par étapes.

Cette étude tensiométrique n'a caractérisé qu'un seul équilibre monovariant, entre 125 et 160°C :



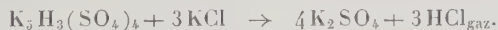
avec

$$\log p_{HCl} = 13,3 - 4,6 \frac{10^3}{T}$$

et

$$(\Delta H)_{330}^{433} = -21 \text{ kcal.}$$

Les isothermes tension-composition montrent, d'autre part, qu'à 180°C, la réaction suivante est totale si la tension de gaz chlorhydrique devient inférieure à 34 mm de mercure :



L'isotherme 140°C révèle trois étapes pour la réaction entre les deux solides $KHSO_4$ et KCl pris en proportions équimoléculaires. La première correspond à l'équilibre univariant ci-dessus et fournit du sulfate acide $K_3H_3(SO_4)_4$ sous une tension fixe de 155 mm de mercure. La seconde peut correspondre à la formation d'un sulfate acide de formule $K_4H_2(SO_4)_3$. La troisième laisse un résidu de sulfate neutre lorsque la tension de gaz chlorhydrique devient inférieure à 7 mm de mercure.

Dans l'ensemble, les isothermes sont de plus mauvaise qualité qu'avec les sels de sodium, sans doute parce que les réactions sont plus lentes avec les sels de potassium.

Comme l'analyse radiocristallographique des mélanges réactionnels est inefficace, sauf en ce qui concerne les solides qui participent à l'équilibre univariant, le système $K_2SO_4-HCl_{gaz}$ reste partiellement indéterminé, principalement pour des pressions faibles de gaz chlorhydrique.

5. Conclusions générales.

Sulfate monoacide et chlorure constituent le mélange stable en atmosphère chlorhydrique à la température du laboratoire. Chauffé en vase ouvert, un mélange équimoléculaire $\text{MHSO}_4 + \text{MCl}$ laisse un résidu de sulfate neutre. A ce point de vue, le système des sels de potassium ressemble à celui des sels de sodium.

Avec les sels de sodium, le passage au sulfate neutre se fait par l'intermédiaire du sulfate acide $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Avec les sels de potassium, le passage au sulfate neutre peut se faire de plusieurs manières. Le nombre et la nature des étapes dépendent de la température et de la pression de gaz chlorhydrique. Une seule d'entre elles a pu être définie complètement; elle est différente de l'unique étape intermédiaire manifestée par le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—HCl}_{2,0}$. Elle fait intervenir le sulfate acide $\text{K}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_4$. Tensiométrie, thermogravimétrie du mélange $\text{KHSO}_4 + \text{KCl}$, étude de la réaction entre le sulfate neutre et le gaz chlorhydrique, donnent à ce sujet des résultats concordants.

L'étude tensiométrique isotherme, à 140°C , apporte un indice en faveur de l'existence d'un sel acide de formule $\text{K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_6$. Nous ne considérons pas l'existence de ce dernier comme suffisamment établie, car nous n'avons pas pu le caractériser par les rayons X.

Le sel acide $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, dont l'existence est certaine puisque nous l'avons préparé et caractérisé par son diagramme Debye-Scherrer, n'apparaît pas au cours de notre étude tensiométrique, du moins dans les conditions expérimentales où nous avons pu recueillir des résultats probants, au-dessus de 125°C .

Au total, ce travail complète nos connaissances sur les sels acides suivants : NaHSO_4 et $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\text{—KHSO}_4$ et $\text{K}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_4$. Il illustre la facilité avec laquelle les sulfates acides de sodium, ou de potassium, réagissent dans l'état solide avec le chlorure correspondant. Il précise les conditions d'une réaction entre le gaz chlorhydrique et les sulfates neutres de sodium, de potassium et de césium, avec influence favorable de traces de vapeur d'eau sur la vitesse de la réaction et sur l'état de cristallisation des produits formés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] GMELINS, *Handb. der anorg. Chem. Syst.*, n° 21, Natrium, 1928.
- [2] PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, t. VI, 1934, p. 526.
- [3] GMELINS, *Handb. der anorg. Chem. Syst.*, n° 22, Kalium, 1938.
- [4] PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, t. VI, 1934, p. 207.
- [5] COLSON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 123, 1896, p. 1285.
- [6] MOSER et MERIAN, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 1341.
- [7] EPHRAÏM, *Ber.*, t. 58, 1925, p. 2262 et t. 59, 1926, p. 790.
- [8] BENSON et RICHARDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 77, 1955, p. 4206.

- [9] SWEENEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 39, 1917, p. 2186.
- [10] CARL, *Amer. mineralogist*, t. 32, 1947, p. 508.
- [11] MAURIN, *Thèse, Ann. Chim.*, (13), t. 6, 1961, p. 1221.
- [12] BRAUER, *Handb. der anorg. präp. Chem.*, Enke Verlag, Stuttgart, 1954, p. 72.
- [13] HEDVALL et RUNEHAGEN, *Naturwissenschaften*, t. 28, 1940, p. 429.
- [14] D'ANS et SCHIEDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 61, 1909, p. 95.
- [15] KENDALL et LANDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 42, 1920, p. 2138.
- [16] CAMBI et BOZZA, *Ann. Chimica applicata*, t. 13, 1923, p. 226.
- [17] THOMSON, *Pogg. Ann.*, t. 6, 1826, p. 53.
- [18] PASCAL et ERO, *Bull. Soc. Chim.*, t. 25, 1919, p. 35.
- [19] FAUST et ESSELMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 157, 1926, p. 290.
- [20] VILNIANSKY et PERSITS, *J. gen. chem. U. S. S. R.*, t. 16, 1946, p. 1997.
- [21] D'ANS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 80, 1913, p. 235.
- [22] FOOTE, *Ind. eng. chem.*, t. 11, 1919, p. 629.
- [23] HANAWALT, *Ind. eng. chem.*, t. 10, 1938, p. 457.
- [24] PHILIPPS, *Phil. Mag.*, (2), t. 2, 1827, p. 431.
- [25] REGNAULT, *Mém. Acad. France*, t. 26, 1862, p. 159.
- [26] SILBER et AVINENS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 257, 1963, p. 3923.

(Manuscrit reçu le 15 octobre 1963.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Un semi-conducteur du type $A_{III}B_V$:
l'Antimoniure de gallium.

Vu et approuve :

Montpellier, le 7 janvier 1964.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
B. CHARLES.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 9 janvier 1964.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE MONTPELLIER,
M. RICHARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins.

165329-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, N° 1658

Imprimé en France.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins.

165329-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, N° 1658

Imprimé en France.